

Elektronenspektroskopische Untersuchungen an Adsorptionsschichten auf Ni(111)

INAUGURAL-DISSERTATION

zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Ernst-Eberhard Latta
aus Hannover

1976

1975

Elektronenspektroskopische Untersuchungen an Adsorptionsschichten auf Ni(111)

INAUGURAL-DISSERTATION

zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von

Ernst-Eberhard Latta
aus Hannover

1975

Elektronenspektroskopische
Untersuchungen an
Adsorptionsschichten auf Ni(111)



Berichterstatter: 1. Doz. Dr. J. Küppers
2. Prof. Dr. G. Ertl

Tag der mündlichen Prüfung: 24.2.1976

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1973 bis September 1973 am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Universität Hannover und von Oktober 1973 bis Juli 1975 am Physikalisch-Chemischen Institut der Ludwig-Maximilians-Universität München durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. G. Ertl und Herrn Dr. J. Küppers, unter deren Leitung die Arbeit angefertigt wurde, danke ich für die Themastellung, für die hervorragenden Arbeitsmöglichkeiten und für jederzeit erteilte Ratschläge und Anregungen.

Meinem langjährigen Studienfreund Horst Conrad danke ich für die gute Zusammenarbeit und für seine stets freundschaftliche Hilfe.

Mein Dank gilt ferner allen Mitarbeitern unserer Arbeitsgruppe für viele hilfreiche Diskussionen.

Inhaltsverzeichnis

Seite

1. Einleitung	1
2. Untersuchungsmethoden	
2.1 Allgemeines	5
2.2 Elastische Beugung niederenergetischer Elektronen	7
2.3 Auger-Elektronen-Spektroskopie	11
2.4 Photoelektronen-Spektroskopie	14
2.5 Thermische Desorptionsspektroskopie	21
3. Experimentelles	
3.1 Vakuumanlage	25
3.2 Meßeinrichtungen	26
3.3 Manipulator und Probenhalterung	28
3.4 Herstellung und Reinigung der Probe	29
4. Ergebnisse und Diskussion	
4.1 Die reine Nickel(111)-Fläche (Voruntersuchungen)	31
4.2 Adsorption von Kohlenmonoxid	
4.2.1 LEED-Untersuchungen	36
4.2.2 Thermische Desorption	38
4.2.3 Photoelektronen-Spektroskopie	39
4.2.4 Diskussion	42
4.3 Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und der Ni(111)-Fläche	
4.3.1 LEED-Untersuchungen	51
4.3.2 Photoelektronen-Spektroskopie	54
4.3.3 Diskussion	55
4.4 Wechselwirkung von Stickoxid mit der Ni(111)-Fläche	
4.4.1 LEED-Untersuchungen	61
4.4.2 Thermische Desorption	64

	Seite
4.4.3 Photoelektronen-Spektroskopie	67
4.4.4 Diskussion	70
4.5 Adsorption von Wasserstoff	
4.5.1 LEED-Untersuchungen	78
4.5.2 Thermische Desorption	79
4.5.3 Photoelektronen-Spektroskopie	82
4.5.4 Diskussion	83
4.6 Koadsorption von Wasserstoff und Kohlenmonoxid	
4.6.1 Photoelektronen-Spektroskopie	92
4.6.2 Thermische Desorption	95
4.6.3 LEED-Untersuchungen	100
4.6.4 Diskussion	102
4.7 Weitere Koadsorptionssysteme	
4.7.1 Koadsorption von Stickoxid und Kohlenmonoxid	109
4.7.2 Koadsorption von Sauerstoff und Kohlenmonoxid	111
5. Zusammenfassung	119
6. Literaturverzeichnis	123

1. Einleitung

Die Untersuchung der Adsorption von Gasen an Festkörperoberflächen stellt einen wesentlichen Teilschritt der Erforschung der heterogenen Katalyse dar, über deren Elementarprozesse bis heute weitgehende Unklarheit herrscht. Die Untersuchungsmethoden für adsorbierte Phasen wurden erst in den letzten Jahren entwickelt, nachdem mit der Ultrahochvakuumtechnik, welche Drücke $< 10^{-10}$ Torr erlaubt, die Grundlage für derartige Experimente geschaffen worden war. Die große technische Bedeutung katalytischer Reaktionen ist nicht zuletzt der Grund dafür, daß auf diesem Forschungszweig in ständig wachsendem Umfang gearbeitet wird.

Die in dieser Arbeit als Untersuchungsobjekt dienende Nickel-(111)-Fläche mit ihrer periodischen Anordnung von Atomen und die äußeren Versuchsbedingungen, wie Druck und Temperatur, haben nur wenig Gemeinsames mit dem Ablauf katalytischer Reaktionen unter realen Umständen; als erster Schritt sind Experimente dieser Art aber erforderlich, da nur sie ein definiertes Untersuchungssystem darstellen.

Die Notwendigkeit des Ultrahochvakuums läßt sich durch folgende Abschätzung begründen: Die Flächen-Stoßrate von Restgasmolekülen

$$\gamma = p \cdot (2\pi k T M_r / L)^{-1/2}$$

ergibt für $M_r = 28$ und $T = 300$ K

$$\gamma \approx 4 \cdot 10^{14} \text{ Stöße/sec cm}^2$$

Bei einer Dichte von Oberflächenatomen $\rho = 10^{15}$ Atome/cm², einem Druck $p = 10^{-6}$ Torr sowie einem Haftkoeffizienten $s = 1$ dauert das Ausbilden einer monomolekularen Schicht demnach einige Sekunden. Da die Experimente aber einen

erheblich größeren Zeitaufwand benötigen, sind zur Erhaltung einer definierten Oberflächenbelegung Restgasdrücke um 10^{-10} Torr dringend erforderlich. Darüberhinaus ist die Benutzung der später erwähnten Meßmethoden nur bei Drücken $p < 10^{-5}$ Torr möglich, sodaß die Anwendung der "nicht realen" Untersuchungsbedingungen ebenfalls zwingend erscheint. Erst wenn die physikalischen Grundlagen der aus diesen Experimenten gewonnenen Ergebnisse geklärt sind und auch von der theoretischen Seite her beschrieben werden können, kann die eigentliche "chemische Katalyse" verständlich werden.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist das Adsorptionsverhalten von einfachen Molekülen (CO , O_2 , NO , H_2) sowie deren Wechselwirkungen untereinander bei Chemisorption auf der (111)-Fläche eines Nickel-Einkristalles. Hierbei wurden jedoch keine Messungen zu katalytischen Reaktionen mit Umsetzungen unter stationären Bedingungen durchgeführt, vielmehr bestand das Bestreben, Aussagen über die Eigenschaften des einzelnen adsorbierten Teilchens zu gewinnen, z. B. Stärke der Chemisorptionsbindung, geometrischer Ort des Adsorptionsplatzes, Lage von elektronischen Niveaus u. s. w..

Zur Durchführung der Untersuchungen standen die folgenden Meßmethoden zur Verfügung:

- 1) Beugung niederenergetischer Elektronen
- 2) Auger-Elektronen-Spektroskopie
- 3) Photoelektronen-Spektroskopie
- 4) Thermische Desorptions-Spektroskopie

Aus den Elektronen-Beugungs-Experimenten erhält man einerseits Aussagen über das kollektive Verhalten aller adsorbierter Teilchen, nämlich die Information über das Ausbilden von periodischen Oberflächenstrukturen, anderer-

seits liefern die Interpretationen der Beugungsbilder aber auch Aussagen bezüglich einer einzelnen adsorbierten Molekel, z.B. den Abstand zu den nächsten Nachbarn und damit den Platzbedarf eines einzelnen Adsorptionskomplexes.

Die Auger-Elektronen-Spektroskopie dient im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich zur qualitativen Analyse der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche; energetische Verschiebungen der Auger-Übergänge, hervorgerufen durch Änderung der elektronischen Struktur aufgrund der Bindung, werden nicht näher betrachtet.

Anhand der Photoelektronen-Spektren lassen sich bei Chemisorption von Gasen Änderungen der elektronischen Struktur der Oberfläche nachweisen. Bei zusätzlich auftretenden Emissionsverstärkungen besteht die Möglichkeit der Zuordnung zu Orbitalen der freien Teilchen.

Die thermische Desorptions-Spektroskopie gibt schließlich Informationen über die Bindungsenergien und die Mengen der adsorbierten Molekeln. Voraussetzung hierzu ist natürlich, daß die Chemisorptionsbindung thermisch aufgebrochen werden kann und keine störenden Folgereaktionen oder Volumenprozesse auftreten.

Die Ni(111)-Fläche ist bezüglich ihrer Wechselwirkung mit den oben aufgeführten Gasen schon oft untersucht worden, und es existiert daher schon eine Reihe von Ergebnissen, wenn man von der Photoelektronen-Spektroskopie absieht. Ein wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit war es, die bereits vorhandenen Daten mit den erhaltenen Photoelektronen-Spektren zu korrelieren. Darüberhinaus war es möglich, durch Kühlung der Probe die Belegung der Oberfläche zu erhöhen, wodurch die mit den anderen Meßmethoden erhaltenen Ergebnisse früherer Arbeiten weiter

ergänzt werden konnten.

Im Folgenden sollen zunächst die angewandten Meßmethoden näher erläutert sowie die Apparatur und die wesentlichen Meßeinrichtungen beschrieben werden. Im Anschluß daran stehen die Meßergebnisse der verschiedenen Adsorptions-systeme, welche in Relation zu bereits vorhandenen Resultaten gestellt und für die die Interpretations-möglichkeiten aufgezeichnet werden.

2. Untersuchungsmethoden

2.1 Allgemeines

Eine wesentliche Quelle für Informationen aus den obersten Atomlagen stellen die aus einem Festkörper austretenden Elektronen dar. In der Abbildung 6.1 ist die experimentell ermittelte mittlere freie Weglänge von Elektronen in metallischen Festkörpern als Funktion ihrer Energie dargestellt (Lit. 1). Die Kurve ist aus Meßpunkten für verschiedene Metalle entstanden und zeigt ein deutliches Minimum im Bereich zwischen 40 eV und 100 eV, in welchem die freien Weglängen ungefähr $5\text{\AA}$ betragen. Selbst in dem Bereich zwischen 20eV und 800eV haben die Elektronen mittlere Ausdringtiefen von nur $10\text{\AA}$ und können daher Informationen über charakteristische Eigenschaften der Festkörperoberfläche vermitteln. Zur Erzeugung solcher niederenergetischer Elektronen können sowohl Elektronen als auch Photonen benutzt werden. Bei Adsorption von Gasen tragen die vom Festkörper emittierten Elektronen zusätzliche, für die Adsorptionsphase charakteristische Information mit sich und erlauben daher Rückschlüsse auf die Substrat-Adeteilchen-Wechselwirkung.

In der Abbildung 6.2 ist schematisch die Wechselwirkung eines monoenergetischen Elektronenstrahls mit einer Oberfläche dargestellt. Die Energie der aus der Probe wieder austretenden Elektronen läßt sich in drei Bereiche einteilen (Lit. 2). Die elastisch rückgestreuten Elektronen sind in dem Gebiet a) zu finden, welches außerdem die "quasielastischen" Elektronen enthält. Letztere werden durch zusätzliche Streuung an Phononen erzeugt und können wegen ihrer geringen Energieverluste ($\sim 0,01\text{eV}$) üblicherweise nicht von den elastischen getrennt werden. Im Bereich b) können charakteristische Verluste gemessen werden, die durch Erzeugung von Plasmonen oder Anregung von Elek-

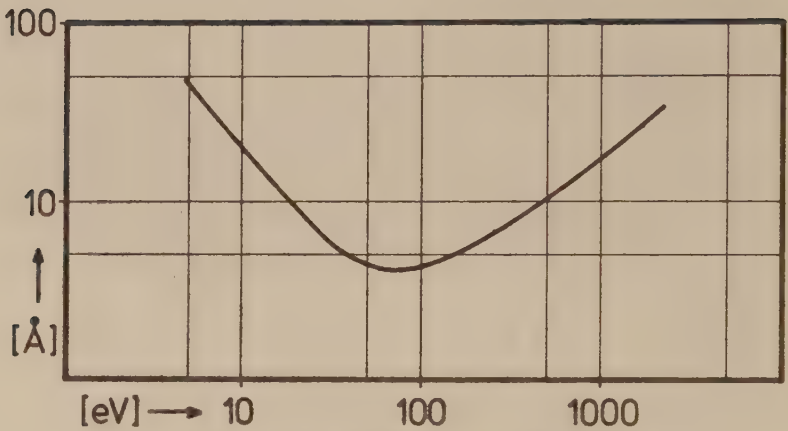


Abb. 6.1 Mittlere freie Weglänge von Elektronen in metallischen Festkörpern als Funktion ihrer Energie

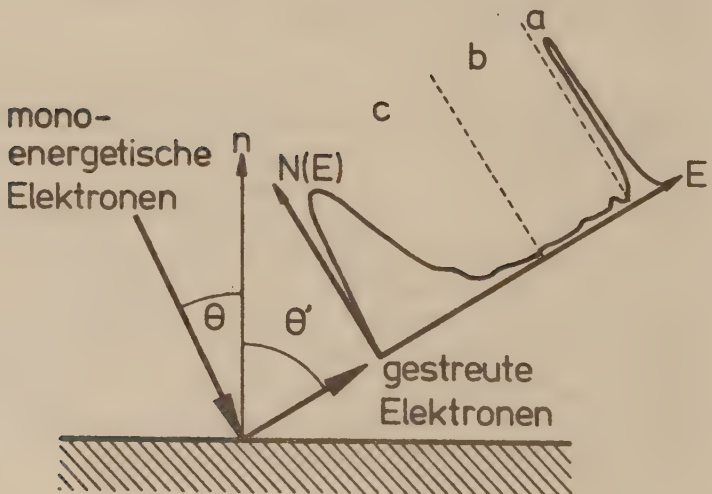


Abb. 6.2 Schematische Darstellung der Elektronenstreuung an Festkörperoberflächen

tronen innerhalb des Festkörpers hervorgerufen werden. Der niederenergetische Bereich c) enthält die sogenannten "wahren Sekundärelektronen"; dieser Peak beinhaltet die durch inelastische Vielfachstreuung mit den Valenzelektronen erzeugte Emission. Auf der höherenergetischen Flanke dieses Peaks und im Bereich b) sind die für verschiedene Atome charakteristischen Auger-Elektronen zu finden.

2.2 Elastische Beugung niederenergetischer Elektronen

Die Beugung von Elektronen kann zunächst in völliger Analogie zur Röntgenbeugung (Lit. 3) beschrieben werden. Danach wird der einfallende Elektronenstrahl der Energie E als ebene Welle mit dem Wellenvektor $\vec{k} = (2\pi/\lambda)\vec{e}$ angesehen. Hierbei stellt $\vec{e}$ den Einheitsvektor in Ausbreitungsrichtung dar, und die de Broglie-Wellenlänge ist durch den folgenden Ausdruck gegeben:

$$\lambda = \sqrt{150/E[\text{eV}]} [\text{\AA}]$$

Für den Streuvorgang werden die nachstehend aufgeführten Annahmen gemacht:

- 1) es liegen identische punktförmige Streuzentren vor
- 2) es wird nur Einfachstreuung berücksichtigt
- 3) $|\vec{k}| = |\vec{k}'|$ ($\vec{k}$: Wellenvektor der ausfallenden Welle)
(wegen $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ bleibt die Energie erhalten)

Die Intensität der in eine bestimmte Richtung gestreuten Strahlung ist proportional zum Quadrat der Streuamplitude A:

$$A = \sum_{R_n} \exp(-i\vec{R}_n \Delta \vec{k})$$

$\vec{R}_n$: Orte der Streuzentren, $\Delta \vec{k} = \vec{k} - \vec{k}'$

Für ein von den Gittervektoren $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, und $\vec{a}_3$ aufgespanntes

Kristallgitter ergibt sich hieraus:

$$A = \sum_{n_1} \exp(-in_1 \vec{a}_1 \Delta \vec{k}) \sum_{n_2} \exp(-in_2 \vec{a}_2 \Delta \vec{k}) \sum_{n_3} \exp(-in_3 \vec{a}_3 \Delta \vec{k}) \quad (I)$$

Der Realteil der Streuamplitude, und damit die Intensität, wird genau dann maximal, wenn die folgenden Laue-Bedingungen erfüllt sind:

$$\begin{aligned} \vec{a}_1 \Delta \vec{k} &= 2\pi h_1 \\ \vec{a}_2 \Delta \vec{k} &= 2\pi h_2 \\ \vec{a}_3 \Delta \vec{k} &= 2\pi h_3 \end{aligned} \quad h_1, h_2, h_3: \text{ganze Zahlen}$$

Unter Berücksichtigung der Definition des reziproken Gitters sagen diese Gleichungen aus, daß sich der Wellenvektor $\vec{k}$ um einen Vektor des reziproken Kristallgitters ändern muß:

$$\vec{k}' - \vec{k} = \vec{G}$$

Die von den Elektronen übermittelte Information über die Elementarzelle der Oberfläche ist aber allein in der Änderung der zur Oberfläche parallelen Komponente von $\vec{k}$ enthalten, wie die folgende anschauliche Interpretation der Formel (I) für die Streuamplitude zeigt. Bezeichnen $\vec{a}_1$ und $\vec{a}_2$ die Basisvektoren des Oberflächengitters, dann wird durch die ersten beiden Laue-Bedingungen die räumliche Richtung festgelegt, unter welcher ein Intensitätsmaximum zu erwarten ist. Die dritte Laue-Bedingung gilt wegen der geringen Eindringtiefe des Elektronenstrahls nur in abgeschwächter Form und stellt deshalb nach der Formel (I) lediglich eine Modulation der Intensität dar, welche die Beugungsmaxima in Abhängigkeit von der Energie verschieden stark erscheinen läßt.

In der Anwendung benutzt man senkrechten Elektroneneinfall, für den die gebeugten Elektronen ein direktes Abbild des reziproken Oberflächengitters liefern, und Energien

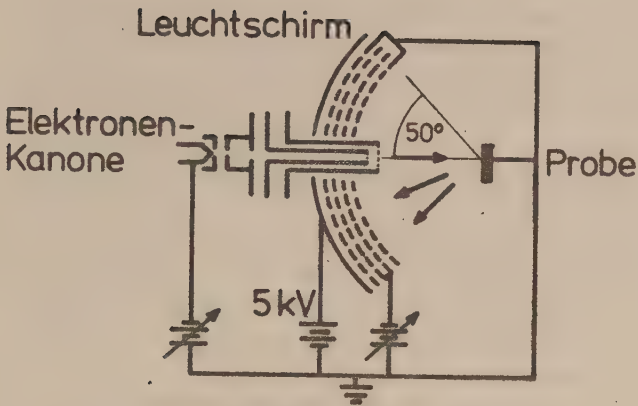
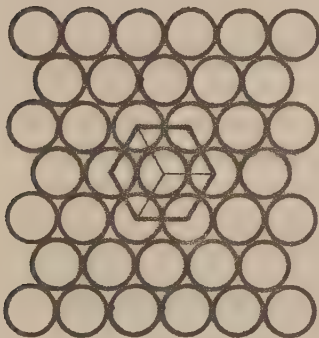
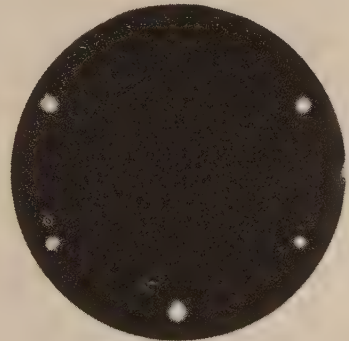


Abb. 9.1 Messanordnung bei der Beugung
niederenergetischer Elektronen



Kugelmodell der
(111)-Fläche



Elektronenbeugungsbild
der (111)-Fläche
 $E_p = 78 \text{ eV}$

Abb. 9.2

im Bereich zwischen 20eV und 100eV, was Wellenlängen von einigen Ångström entspricht. Die rückgestreuten Elektronen werden auf einem Leuchtschirm sichtbar gemacht. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit soll diese Meßmethode mit dem in der Literatur üblichen Namen LEED (low energy electron diffraction) bezeichnet werden.

Die experimentelle Anordnung geht auf einen Vorschlag von Lander et al. (Lit. 4) zurück und ist in Abbildung 9.1 dargestellt. Ein Fluoreszenzschirm in Form eines Kugelsegmentes mit vier konzentrisch davor liegenden Gittern und eine Elektronenkanone bilden die sogenannte LEED-Optik. Die Probe befindet sich im Krümmungsmittelpunkt der Anordnung und die rückgestreuten Elektronen durchfliegen einen feldfreien Raum, da sowohl der Kristall als auch das erste Gitter geerdet sind. Die beiden mittleren Gitter erlauben, die inelastisch gestreuten Elektronen, welche auf dem Schirm eine gleichmäßige Untergrundintensität hervorrufen, mithilfe einer Gegenspannung abzuschneiden. Die durchtretenden Elektronen werden mit 5kV auf den Schirm beschleunigt und erzeugen hier das Beugungsbild.

Als Hauptinformation erhält man aus den LEED-Bildern die Elementarzelle des Oberflächengitters (Lit. 1); als Beispiel ist in Abbildung 9.2 die reale Ni(111)-Oberfläche und das dazugehörige Beugungsbild dargestellt. Bei Adsorption können die Adteilchen ebenfalls geordnete Oberflächenstrukturen bilden, die im allgemeinen andere Periodizitäten aufweisen und damit zusätzliche Reflexe verursachen. Anhand dieser Zusatzreflexe kann das Oberflächen-gitter konstruiert werden, nicht aber die tatsächlichen Adsorptionsplätze. Zusätzliche Aussagen können noch aus den Intensitäten und der Form der Reflexe gewonnen werden, wovon jedoch in der vorliegenden Arbeit kein Gebrauch gemacht wird. Zur Berechnung der LEED-Intensitäten kann

das oben beschriebene Modell nicht mehr herangezogen werden, da es eine zu grobe Näherung für die Realität darstellt und die auftretenden Effekte nur qualitativ erklären kann. Um die Intensitäten zu interpretieren, benutzt man die dynamische Theorie, in welcher neben der Beschreibung des Elektronenstrahls durch eine ebene Welle auch Annahmen über die streuenden Potentiale gemacht werden; darüberhinaus werden auch Mehrfachstreuung und inelastische Effekte berücksichtigt. Durch die Auswertung solcher Modellrechnungen lassen sich die tatsächlichen Plätze adsorbierter Teilchen bestimmen (Lit. 62, 45).

2.3 Auger-Elektronen-Spektroskopie

Die schon im Zusammenhang mit Abbildung 6.2 erwähnten Auger-Elektronen können als Nachweis für die Anwesenheit bestimmter Atomsorten auf der Oberfläche benutzt werden. Bevor die Methode näher erläutert wird, soll die Erzeugung eines Auger-Elektrons erklärt werden. Ausgangspunkt ist ein in einer inneren Schale ionisiertes Atom, für das zwei Möglichkeiten bestehen, in seinen elektronischen Grundzustand zu gelangen:

- 1) ein äußeres Elektron fällt in das unbesetzte Niveau, und die freiwerdende Energie wird als Röntgenquant abgegeben
- 2) ein Elektron aus einer anderen Schale füllt das Niveau auf, und die dabei freiwerdende Energie wird auf ein weiteres Elektron übertragen, das vom Atom emittiert wird

Der zweite Vorgang wird Auger-Effekt und das emittierte Elektron Auger-Elektron genannt. Die Energie muß hierbei strahlungslos übertragen werden, da keine optischen Auswahlregeln zu beobachten sind. Klassifiziert werden die Augerübergänge durch die drei am Prozeß beteiligten

Elektronenzustände, wie es anhand der Abbildung 13.1 deutlich wird. Dem anfangs ionisierten Teilchen soll ein Elektron in der K-Schale fehlen, welche durch den Übergang eines L_{II} -Elektrons wieder aufgefüllt wird; ein L_{III} -Elektron wird emittiert, und zurück bleibt ein zweifach ionisiertes Atom. Aufgrund der drei beteiligten Niveaus wird dieser Vorgang ein $KL_{II}L_{III}$ -Augerübergang genannt. Die Energiebilanz für diesen Prozeß lautet

$$E = E_K(A) - E_{L_{II}}(A) - E_{L_{III}}(A^+)$$

wobei E die kinetische Energie des emittierten Elektrons bezeichnet. Sie ist unabhängig von der Energie der anregenden Primärstrahlung, und die Auger-Elektronen stellen deshalb einen "fingerprint" eines bestimmten Elementes dar.

Der Vorschlag, die für verschiedene Atome charakteristischen Auger-Elektronen zur chemischen Oberflächenanalyse zu benutzen, stammt ursprünglich von Lander (Lit. 5). Diese Methode stellt bei heutigen Oberflächenuntersuchungen eine wichtige Hilfe dar. In der Abbildung 13.2 ist die experimentelle Anordnung zur Aufnahme von Auger-Elektronen-Spektren dargestellt, wie sie allgemein Anwendung findet (Lit. 6). Die Ionisierung erfolgt durch ~ 3keV Elektronen, die unter einem Winkel von ca. 15° auf die Probe geschossen werden, und die Energieanalyse geschieht mit der LEED-Optik, welche als Gegenfeldanalysator betrieben wird. Hierbei liegt das retardierende Potential an den beiden mittleren Gittern. Der Leuchtschirm dient als Kollektor, und alle Elektronen mit einer kinetischen Energie, die größer als die Bremsspannung ist, werden nachgewiesen. Durch Modulation der Gegenspannung mit einer Wechselspannung von einigen Volt Amplitude und Anwendung der Lock-In-Technik ist es möglich, die Energieverteilung $N(E)$ zu messen. Da die Intensität der nachzuweisenden

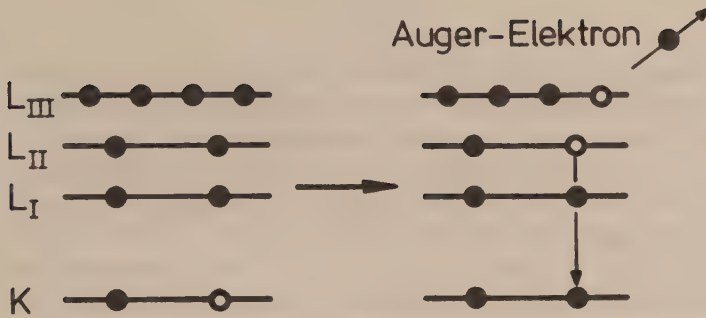
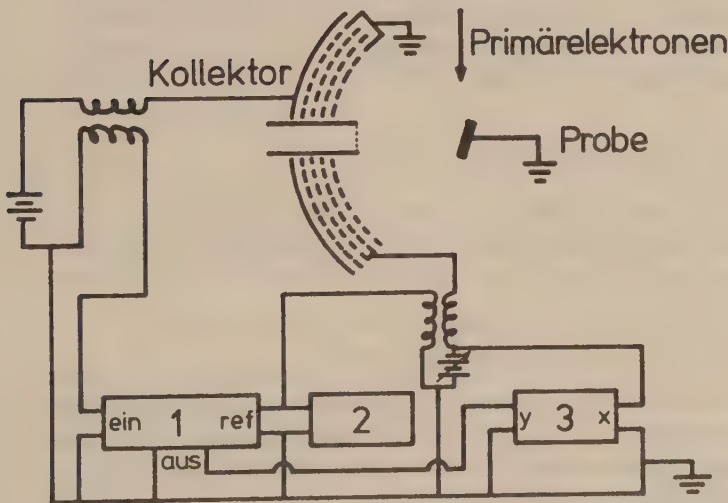


Abb.13.1 Energie-Diagramm für einen $KL_{II}L_{III}$ -Auger-Übergang



1 Lock-In-Verstärker, 2 Oszillator, 3 x-y-Schreiber

Abb.13.2 Schematische Meßanordnung bei der Auger-Elektronen-Spektroskopie

Auger-Elektronen aber sehr gering ist, wird diese Kurve noch einmal elektronisch differenziert, wodurch die Nachweisempfindlichkeit erheblich gesteigert werden kann. Die Zuordnung der nachgewiesenen Augerübergänge erfolgt anhand der in der Literatur vorliegenden Tabellen für Auger-Elektronen-Energien (Lit. 7).

Die Auger-Elektronen-Spektroskopie ist eine oberflächenempfindliche Meßmethode, denn die entsprechenden Elektronen haben mittlere Ausdringtiefen $< 10\text{\AA}$. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Anzahl der erzeugten Auger-Elektronen proportional zu der Menge der anwesenden Atome ist, stellt die gemessene Peak-Höhe ein direktes Maß für die auf der Oberfläche vorhandene Konzentration dar. Auf diese Weise erhält man Informationen über die Reinheit der Probe, über das Vorliegen einer Adsorptionsphase sowie über den Ablauf von Reaktionen.

2.4 Photoelektronen-Spektroskopie

In der Literatur wird die Photoelektronen-Spektroskopie aufgrund verschiedener Energien der Primärstrahlung in zwei Teilgebiete gegliedert:

- 1) UPS (ultraviolet photoelectron spectroscopy) mit UV-Licht zur Anregung ($E_p < 100\text{eV}$)
- 2) XPS oder ESCA (X-ray photoelectron spectroscopy oder electron spectroscopy for chemical analysis) mit Anregungsenergien aus dem Gebiet der weichen Röntgenstrahlung

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Adsorptionsmessungen wurde die erste, auf Turner und Al Jabory (Lit. 8) zurückgehende Methode angewandt. Mithilfe einer He-Gasentladung erzeugten die Autoren UV-Licht, das zur Ionisation von Edelgasatomen benutzt wurde; aus der Energie

der ausgelösten Elektronen konnten sie die Ionisierungsenergien bestimmen. Zur Untersuchung von metallischem Kupfer und Silber wurde die Photoelektronen-Spektroskopie von Berglund und Spicer (Lit. 61) benutzt; die erhaltenen Spektren konnten anhand theoretischer Bandstrukturechnungen erklärt werden. Auf adsorbierte Phasen, nämlich Kohlenmonoxid und Sauerstoff auf Nickel, wurde die Photoelektronen-Spektroskopie erstmals von Eastman und Cashion (Lit. 9) angewandt, denen es auch gelang, eine Zuordnung der Peaks im Photoelektronen-Spektrum mit Elektronen in den CO-Molekülorbitalen bzw. O-Atomniveaus herzustellen. An diese ersten wegweisenden Messungen schlossen sich Untersuchungen an den verschiedensten Systemen an, und auch auf dem theoretischen Sektor wird derzeit an der Interpretation der Photoelektronen-Spektren intensiv gearbeitet. Auf die quantitativen Ergebnisse einiger Arbeiten wird später bei der Diskussion der Meßergebnisse zurückgegriffen.

Zunächst soll die Erzeugung von Photoelektronen in Festkörpern anhand der Abbildung 16.1 erläutert werden. (Lit. 10, 11) Für die beiden dargestellten Übergänge gilt neben der Energieerhaltung

$$h\nu + E_i = E_f$$

auch die $\vec{k}$ -Erhaltung. Da der Impuls des Photons gegenüber dem Elektronenimpuls vernachlässigbar ist, findet ein senkrechter Übergang statt, und man erkennt, daß in diesem eindimensionalen Fall für eine bestimmte Frequenz ν_1 auch nur ein einziger Übergang existiert. Reicht die eingestrahlte Photonenenergie aus, um das Elektron über das Vakuumniveau zu heben, so kann man es mithilfe eines Detektors bei der Energie E_1 nachweisen. Beim Verändern der Photonenenergie wird auch eine Verschiebung des nachgewiesenen Peaks festzustellen sein, jedoch gilt im

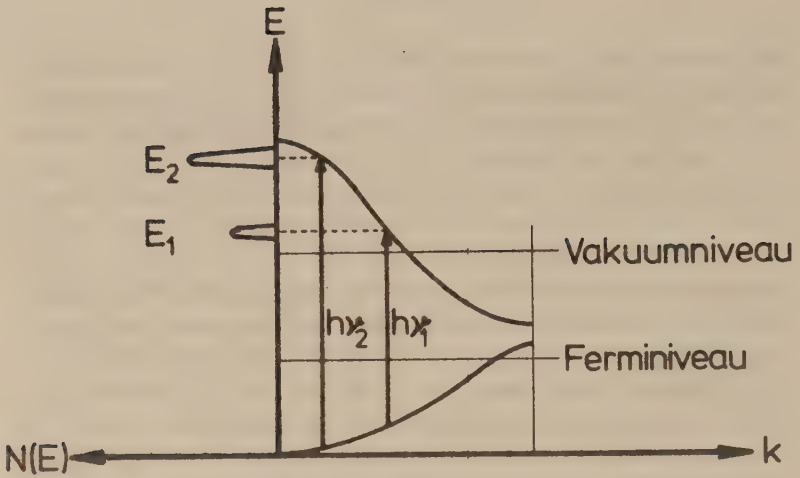


Abb.16.1 Erzeugung von Photoelektronen durch direkte Übergänge

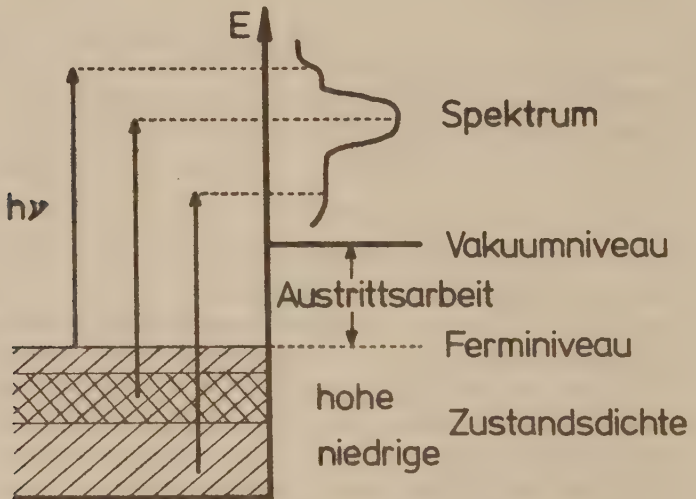


Abb. 16.2 Elektronenanregung durch indirekte Übergänge

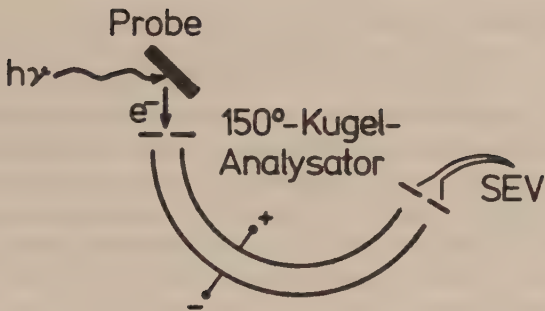


Abb. 17.1 Schematische Anordnung zur Erzeugung und Spektroskopie der Photoelektronen

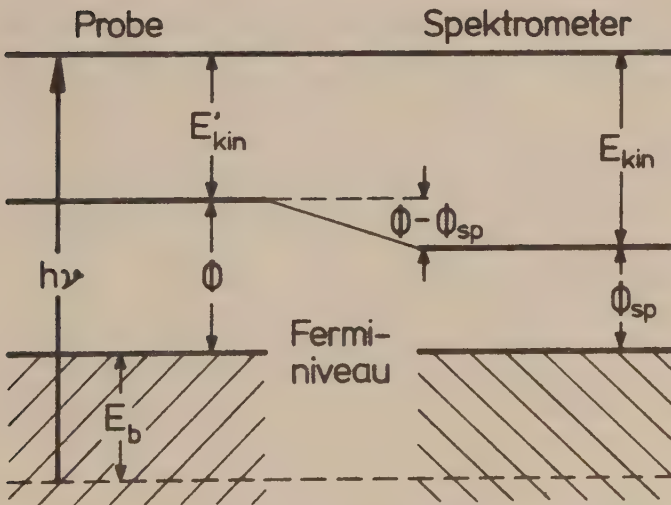


Abb. 17.2 Energiebilanz bei der Energieanalyse von Photoelektronen

allgemeinen Fall:

$$E_2 - E_1 = h \nu_2 - h \nu_1$$

Durch Verallgemeinerung des eindimensionalen Falles auf den dreidimensionalen erhält man, daß der Energiepfeil zwei Flächen konstanter Energie im $\vec{k}$ -Raum mit der Energiedifferenz $h\nu$ verbindet. Solche Elektronenanregungen mit $\vec{k}$ -Erhaltung werden direkte Übergänge genannt; entsprechend nennt man Übergänge, für die diese Erhaltung nicht gegeben ist, indirekt. Dieser Fall ist in der Abbildung 16.2 dargestellt. Die Energieerhaltung ist für alle besetzten Elektronenzustände zu erfüllen, und für den nachgewiesenen Photoelektronenstrom gilt:

$$j(E') \sim N(E) N(E') \quad \text{mit } E' = E + h\nu$$

Strukturierungen in den Spektren, welche auf die Anfangszustandsdichte $N(E)$ zurückzuführen sind, müssen sich bei Änderung der Primärenergie in gleichem Maße verschieben, während Strukturierungen der Endzustandsdichte $N(E')$ ihre energetische Lage nicht ändern. Anhand ihres Verhaltens bezüglich veränderlicher Photonenenergie lassen sich demnach direkte und indirekte Übergänge voneinander trennen. Im Falle konstanter Endzustandsdichte bei indirekten Übergängen stellt das Photoelektronen-Spektrum ein Abbild der Zustandsdichte im Kristall dar. Dies gilt aber nur dann, wenn nach der Anregung auf dem Transport zur Oberfläche keine unelastische Streuung stattfindet, und außerdem alle angeregten Elektronen die Probe verlassen können. In ihrem "Drei-Stufen-Modell" berücksichtigen Berglund und Spicer (Lit. 10) auch solche Effekte.

Neben dem bisher beschriebenen Volumeneffekt existiert die Möglichkeit, die Photoelektronenemission als reinen Oberflächeneffekt zu beschreiben (Lit. 12, 13). Faßt man die Metallelektronen als freies Elektronengas und die

Festkörper-Vakuum-Grenzfläche als Potentialstufe auf, kann die Erzeugung von Photoelektronen auf die Existenz der Oberfläche zurückgeführt werden, weil sich der für den Elektronenübergang verantwortliche elektrische Dipoloperator in einen Term umformen läßt, der nur noch von dem Gradienten des Potentials abhängig ist. Da dieser den Voraussetzungen entsprechend nur an der Oberfläche einen von Null verschiedenen Wert besitzt, kann auch die Elektronenemission nur aus dem Oberflächenbereich erfolgen.

Beim Vorhandensein von adsorbierten Phasen entstehen durch die Chemisorptionsbindung zusätzliche Elektronenniveaus, die, wenn sie im Bereich der Leitungsbänder oder wenig darunter liegen, in den Photoelektronen-Spektren sichtbar werden können; erste theoretische Betrachtungen zu diesem Gebiet wurden von Penn durchgeführt (Lit. 14). Bis heute bereitet jedoch die Berechnung von Chemisorptionsniveaus und deren Zuordnung zu den Photoelektronen-Spektren große Schwierigkeiten, und es existieren noch keine geschlossenen Theorien, die alle auftretenden Effekte erklären können. Trotzdem ist es aber möglich, die nachgewiesenen Niveaus mithilfe der vorhandenen theoretischen Betrachtungen qualitativ zu erklären, wenn auch die absoluten Ergebnisse nicht immer ganz übereinstimmen. Darüberhinaus kann man mit den Photoelektronen-Spektren entscheiden, ob zwei Komponenten A und B atomar auf der Oberfläche gebunden sind oder als Molekül AB. Im zweiten Fall muß das Spektrum Niveaus zeigen, die denen des Moleküls AB in der Gasphase ähnlich sind.

Die für die Experimente benötigten UV-Quanten können in einer fensterlosen, differentiell gepumpten Gasentladungslampe erzeugt werden und haben je nach der verwendeten Edelgasart die folgenden Energien:

He II	$\hat{=}$	40,8 eV
Ne II	$\hat{=}$	26,9 eV
He I	$\hat{=}$	21,2 eV
Ne I	$\hat{=}$	16,8 eV
Ar	$\hat{=}$	11,8 eV

Die Photonen fallen unter einem Winkel von ca. 45° auf die Probe, wie es in Abbildung 17.1 schematisch dargestellt ist. Beim Nachweis der vom Festkörper emittierten Elektronen findet eine Summierung über den Raumwinkel statt, unter dem der Analysatoreintrittsspalt von der Probe aus erscheint. Als Bezugspunkt für die Energieanalyse der spektroskopierten Elektronen wird allgemein das Fermi-niveau gewählt, welches durch die Elektronen mit den größten kinetischen Energien definiert wird (Abbildung 17.2). Bei Energieanalyse bezüglich des Vakuumniveaus müßte wegen der Beziehungen

$$E_{kin} = h\nu - E_b - e\phi_{sp} \quad , \quad E'_{kin} = h\nu - E_b - e\phi$$

$$E'_{kin} = E_{kin} - (e\phi - e\phi_{sp})$$

auch die Austrittsarbeitendifferenz zwischen Probe und Spektrometer berücksichtigt werden, was zu Komplikationen führt, da sich die Austrittsarbeit bei Adsorption im allgemeinen ändert. Diese Änderungen können in den Photoelektronen-Spektren nachgewiesen werden. Wie aus Abbildung 17.2 ersichtlich ist, wird die niederenergetische Grenze des Spektrums durch die Austrittsarbeit der Probe festgelegt; wenn sich diese ändert, verschiebt sich auch der Punkt, an dem die Sekundärelektronen abgeschnitten werden, und zwar um die Größe der Austrittspotentialsänderung.

Die Aufnahme der Spektren erfolgt mithilfe eines Vielkanalanalysators, der das an der Probe liegende retar-

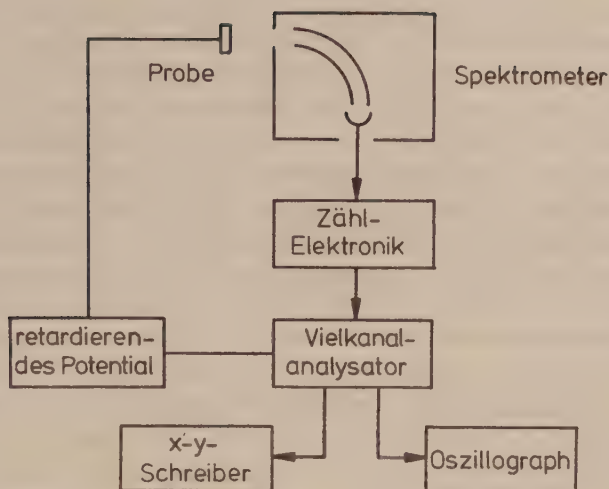


Abb. 21.1 Schematische Anordnung zur Aufnahme der Photoelektronen-Spektren

dierende Potential ansteuert und gleichzeitig die Elektrozählraten speichert (Abbildung 21.1). Wahlweise können die Spektren auf einem Oszillographen sichtbar gemacht oder auf einem x-y-Schreiber aufgezeichnet werden. Die elektronische Speicherung bietet zusätzlich die Möglichkeit, Differenzen zwischen zwei Spektren zu bilden und damit auch geringe Änderungen deutlich zu machen.

2.5 Thermische Desorptionsspektroskopie

Eine einfache aber doch wichtige Methode zur Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Adteilchen und Oberfläche ist die thermische Desorption (Lit. 15). Hierbei wird eine

mit Adsorbat belegte Fläche mit einer definierten Aufheizgeschwindigkeit auf so hohe Temperaturen gebracht, daß die adsorbierten Teilchen desorbieren. Der Druckverlauf im Rezipienten wird mit einem Massenspektrometer verfolgt und auf einem Schreiber gegen die Zeit bzw. Temperatur aufgetragen. Ist die Pumpgeschwindigkeit des Systems hinreichend groß, sodaß Wiederadsorption desorbierter Teilchen ausgeschlossen werden kann, lassen sich aus den Druckmaxima die Aktivierungsenergien für die Desorption berechnen. Im Falle nichtaktivierter Adsorption sind sie den Adsorptionsenergien gleich. Der im Rezipienten während der Desorption gemessene Druck ist zu der Desorptionsgeschwindigkeit dn/dt proportional, und für die Maximumtemperatur T_m gilt $dp/dt=0$ und damit $d^2n/dt^2=0$. dn/dt kann für eine Reaktion x -ter Ordnung wie folgt formuliert werden:

$$-(dn/dt) = v_x n^x \exp(-E_d/RT)$$

n Oberflächenbelegung

x Reaktionsordnung

v_x Frequenzfaktor

E_d Aktivierungsenergie für Desorption

Durch Differentiation erhält man:

$$E/RT_m = \ln(v_x \times n^{x-1}/b) - \ln(E/RT^2)$$

T_m Maximumtemperatur

$b = (dT/dt)_{T_m}$

Berücksichtigt man in dieser Gleichung noch die Tatsache, daß der zweite Term eine um eine Größenordnung kleinere Korrektur darstellt, so folgt für die Desorption erster Ordnung

$$E_d/RT_m = \ln(v_1/b) + \ln(T_m/\ln(v_1/b))$$

und für die Desorption zweiter Ordnung

$$E_d/RT_m = \ln(2n v_2/b) + \ln(T_m/\ln(2n v_2/b))$$

Neben den meßbaren Größen Aufheizgeschwindigkeit und Maximumtemperatur müssen in beiden Fällen die Frequenzfaktoren bekannt sein. Bei der Desorption zweiter Ordnung muß weiterhin eine Annahme über die Oberflächenbelegung gemacht werden.

Neben den Adsorptionsenergien liefern die Desorptionskurven auch die Aussage, ob mehrere Adsorptionszustände vorliegen, worauf bei dem Auftreten von mehr als einem Maximum geschlossen werden kann. Ferner kann man durch Auswertung der Flächen unter den Kurven auf die relativen Bedeckungen schließen, denn das Integral $\int p \, dt$ ist proportional zu der desorbierenden Menge. Auf diese Weise kann man durch Zugeben von definierten Teilchenzahlen das Verhalten des relativen Haftkoeffizienten in Abhängigkeit von der adsorbierten Menge bestimmen. Weiterhin besteht die Möglichkeit mit der zusätzlichen Information aus den LEED-Bildern die Belegung absolut zu eichen.

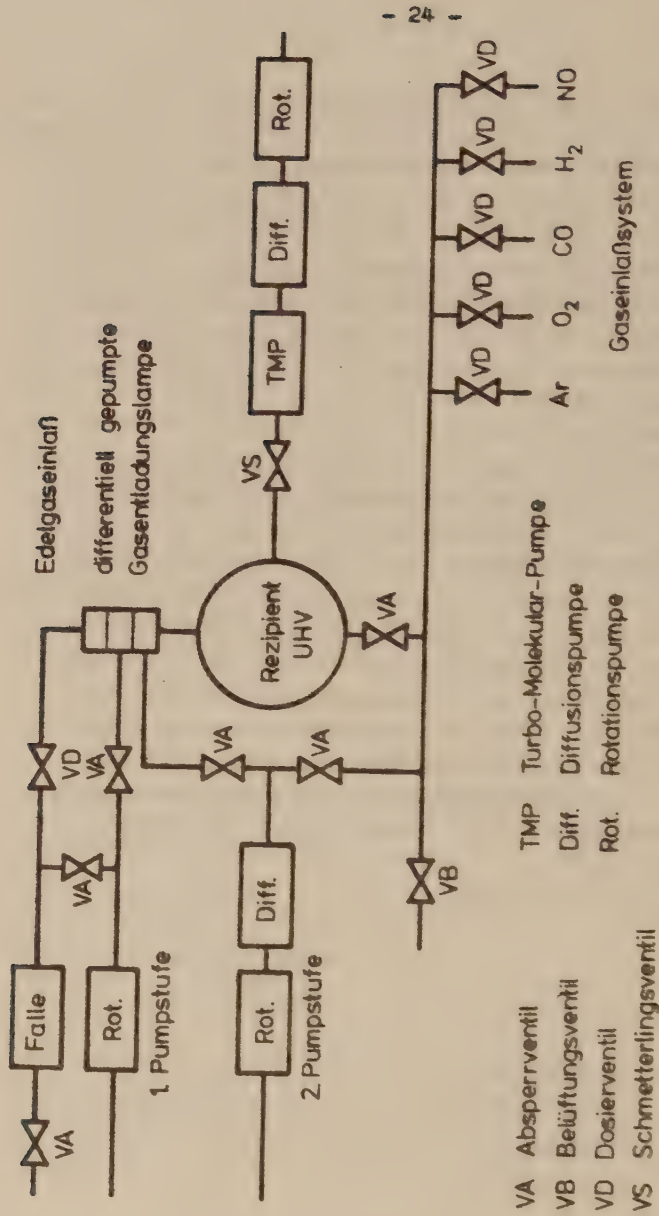


Abb. 24.1 Schematische Darstellung des Vakuumsystems

3. Experimentelles

3.1 Vakuumanlage

Für alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen stand eine Edelstahl-Ultrahochvakuumanlage (Abbildung 24.1) der Firma Vacuum Generators zur Verfügung. Die Untersuchungskammer war mit einem Mu-Metall-Mantel umgeben, um störende Einflüsse des Erdmagnetfeldes auf die niederenergetischen Elektronen zu verhindern. Zur Erzeugung des Vakuums diente eine Turbo-Molekular-Pumpe (Balzers) mit einer Saugleistung von $1000 \text{ m}^3/\text{h}$, in deren Hinterdruckleitung sich zusätzlich eine Diffusionspumpe befand, um das Saugvermögen und das erreichbare Endvakuum für den Wasserstoffpartialdruck zu verbessern. Die Saugleistung des Pumpstandes konnte mithilfe eines Schmetterlingventils bis auf einige Liter pro Sekunde gedrosselt werden, jedoch war keine vollständige Abtrennung vom Rezipienten möglich. Der Gesamtenddruck lag unter 10^{-10} Torr und wurde nach zehnstündigem Ausheizen bei 250°C erreicht. In der UHV-Kammer befanden sich zu kurzzeitiger Erhöhung der Saugleistung ein Kühlschild und eine Titan-Sublimationspumpe, mit deren Hilfe Drücke unter $5 \cdot 10^{-11}$ Torr erreichbar waren. Für die Druckmessung im Bereich des UHV war ein Ionisationsmanometer mit einer Röntgengrenze von $2 \cdot 10^{-11}$ Torr vorhanden; zusätzlich konnte die Restgaszusammensetzung mit einem Quadrupolmassenspektrometer bestimmt werden. Zur Messung von Drücken $> 10^{-3}$ Torr wurde ein Pirani-Manometer benutzt.

Alle für die Untersuchungen nötigen Gase (Ar , O_2 , H_2 , CO und NO) waren in 1l-Glaskolben abgefüllt und konnten über Dosierventile mit kontinuierlich veränderbaren Leckraten in den Rezipienten eingelassen werden.

3.2 Meßeinrichtungen

Der Rezipient war in zwei übereinander liegende Untersuchungsebenen (Abbildung 27.1, 27.2) und eine darunter liegende dritte Ebene aufgeteilt, in welcher sich das Ionisationsmanometer, die Titan-Sublimationspumpe und der Ansaugstutzen für den Turbo-Molekular-Pumpstand befanden. In der oberen Untersuchungsebene befanden sich eine 4-Gitter-LEED-Optik mit eingebauter Elektronenkanone, eine zusätzliche Elektronenkanone für die Auger-Elektronen-Spektroskopie bei streifendem Einfall, eine Argonionenquelle zur Säuberung der Kristallfläche sowie das Massenspektrometer. Zusätzlich war noch ein Kühlfinger vorhanden, mit dessen Hilfe die Probe auf 200 K gekühlt werden konnte. Dieser bestand aus einem ca. 20 cm langen in einen Flansch eingelöteten Kupferrohr, an dessen vorderem Ende ein dünnes Kupferblättchen angeschraubt war. Diese Einheit war durch einen Balg beweglich mit der Apparatur verbunden und konnte so manipuliert werden, daß das Blättchen von hinten gegen den Kristall drückte und die Wärme an das Kupferrohr weiterleitete. Mithilfe eines Vorratsgefäßes wurde das Rohr während des Kühlvorganges ständig mit flüssigem Stickstoff gefüllt gehalten. Außerdem befand sich in dieser Ebene ein 6"-Fenster zur Beobachtung der Elektronen-Beugungsbilder.

Die zweite Untersuchungsebene diente ausschließlich der Photoelektronen-Spektroskopie; hier befand sich ebenfalls ein Kühlfinger der oben beschriebenen Art sowie zwei Fenster, welche zum Justieren der Probe erforderlich waren. Zur Erzeugung der Photonen wurde eine differentiell gepumpte Gasentladungslampe benutzt, die wahlweise mit Helium, Neon oder Argon betrieben werden konnte. Die Entladung fand bei einer Brennspannung von 600 V und einem Strom von

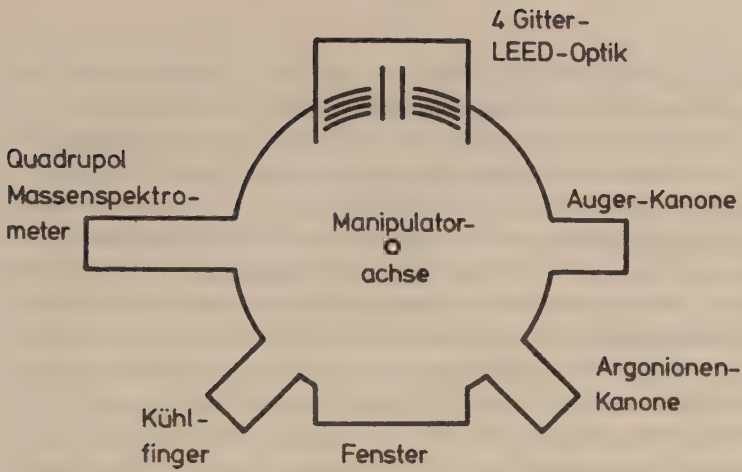


Abb. 27.1 Obere Untersuchungsebene

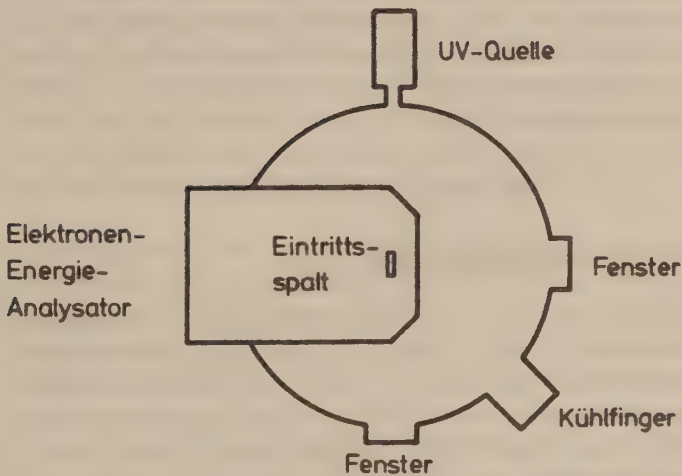


Abb. 27.2 Untere Untersuchungsebene

~ 60 mA statt; zur Kühlung der Lampe war ein Ventilator ausreichend. Das Vakuum der ersten Pumpstufe lag beim Betrieb der Lampe zwischen 10^{-3} und 10^{-2} Torr und wurde von einer Rotationspumpe erzeugt; die diffusionsgepumpte zweite Stufe erreichte ein Vakuum von 10^{-6} Torr, und im UHV-System lag der von dem einströmenden Edelgas erzeugte Druck unterhalb 10^{-9} Torr. Für die Energieanalyse der Photoelektronen wurde ein 150° -Kugelanalysator mit einem mittleren Radius von 100 mm benutzt. Er wurde zur Erzielung einer konstanten Auflösung bei fester Durchlaßenergie betrieben, und die Elektronen mußten daher durch ein zusätzliches elektrisches Feld zwischen Probe und Analysatorspalt abgebremst oder beschleunigt werden. Eine Änderung der Auflösung war durch variieren der Durchlaßenergie und durch Wahl der Breite des Ein- bzw. Austrittsspalt möglich. Die Elektronenzählrate veränderte sich mit der Auflösung; sie betrug bei $\Delta E = 400$ meV und HeII-Anregung, was die normalen Arbeitsbedingungen darstellt, an der intensitätsstärksten Stelle des Ni-d-Bandes ca. 20000 sec^{-1} . Der Winkel zwischen dem einfallenden Photonenstrahl und dem Analysatoreintrittsspalt war durch das System fest zu 90° vorgegeben und konnte nicht verändert werden. Von der Probe aus erschien der Eintrittsspalt in der Länge und in der Breite unter einem Winkel von $\sim 50^\circ$ bzw. $\sim 10^\circ$.

3.3 Manipulator und Probenhalterung

Der Manipulator ließ in der Senkrechten eine Translationsbewegung von ca. 20 cm zu, um den Transport des Untersuchungsobjektes von der oberen in die untere Untersuchungsebene zu ermöglichen. Darüberhinaus waren Translationen in der waagerechten Ebene (links-rechts, vorne-hinten) und eine 360° -Drehung um die senkrechte Achse möglich. Für die Photoelektronen-Messungen war weiterhin ein Kippen des Kristalles um eine waagerechte Achse erforderlich, damit

der Einfallswinkel für die Photonen und der Emissionswinkel der Elektronen in Richtung auf den Eintrittsspalt zu jeweils 45° eingestellt werden konnte. Die eigentliche Kristallhalterung war durch eine Keramikplatte von den Metallteilen des Manipulators isoliert. Sie bestand aus zwei 1 mm starken Molybdänstehern, die an der Keramik festgeschraubt waren, und zwischen denen die Probe von zwei 0,18 mm starken Wolframdrähten gehalten wurde. Zur Temperaturmessung befand sich seitlich am Kristall ein Chromel-Alumel-Thermoelement, das, ebenso wie die Wolframdrähte, durch Punktschweißen befestigt worden war. Die Kristallbefestigung erlaubte, die Probe mittels Stromdurchgang durch die Wolframdrähte zu heizen; auf diese Art konnten Temperaturen bis zu 900°C und Aufheizgeschwindigkeiten bis 20 Ksec^{-1} erzielt werden. Außerdem war die Wärmeleitung durch die dünnen Wolframdrähte gering genug, um das Kühlen mit dem Kühlfinger zu ermöglichen. Aufgrund der Verwendung von Kupferlitzen als Stromzuführungen wurden die Manipulationsmöglichkeiten der Probe nicht eingeschränkt. Die Heizzuführungen, die Thermoelementdrähte sowie die Zuführung des retardierenden Potentials wurden durch den Manipulatorflansch isoliert nach außen geführt.

3.4 Herstellung und Reinigung der Probe

Die Nickelprobe war ein rechteckiges Scheibchen mit einer Oberfläche von $6 \times 8\text{ mm}^2$ und ca. 1 mm Dicke. Es wurde mit Hilfe einer Funken-Erosionsmaschine (Lit. 16) von einem Nickel-Einkristall (Metals Research, 99,999%) abgetrennt, nachdem dieser anhand von Laue-Rückstrahlaufnahmen in (111)-Richtung orientiert worden war. Nach erneuter Orientierung und Glättung der Schnittfläche mit der Funken-erosionsmaschine, wurde die Probe mit Diamant-Schleifpaste ($50\mu - 1\mu$) mechanisch poliert und anschließend kurzzeitig elektropoliert (60 % Phosphorsäure, 20 % Schwefelsäure,

20 % Glycerin), um die groben Verunreinigungen von der Oberfläche zu entfernen. Die so vorbereitete Probe wurde in das UHV-System gebracht, wo mithilfe der Auger-Elektronen-Spektroskopie als Hauptverunreinigungen Schwefel, Kohlenstoff und Sauerstoff festgestellt wurden. Durch Glühen des Kristalls bis 750°C und Argonionenbeschuß mit anschließendem Tempern um 500°C, was die durch die Argonionen zerstörte Fläche wieder glätten sollte, konnte der Kristall in mehreren Zyklen so präpariert werden, daß ein einwandfreies LEED-Bild vorhanden war und das Auger-Elektronen-Spektrum nur Nickel-Übergänge zeigte. Beim Argonionenbeschuß betrug der Argondruck im Rezipienten jeweils $p \approx 5 \cdot 10^{-5}$ Torr; die Ionen wurden mit 500 V auf die Probe beschleunigt, und der an der Probe gemessene Ionenstrom betrug 5 - 5 μ A. Da der Ionenbeschuß im strömenden System erfolgte, waren die Partialdrücke der Verunreinigungen durch das Restgas kleiner als $p \approx 5 \cdot 10^{-10}$ Torr.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Die reine Nickel(111)-Fläche (Voruntersuchungen)

Das Metall Nickel kristallisiert in einem kubisch-flächen-zentrierten Raumgitter mit einer Gitterkonstanten von 3,5 Å. Daher sind die Atome auf der (111)-Fläche nach Art der dichtesten Kugelpackung, d.h. in regelmäßigen Dreiecken, angeordnet. Der Abstand zwischen zwei nächsten Nachbarn beträgt hierbei 2,49 Å. Bei Raumtemperatur zeigt Nickel ferromagnetisches Verhalten, und die Curie-Temperatur liegt bei 631 K. Da das 3d-Band nicht vollständig aufgefüllt ist, liegt das Fermi-niveau innerhalb dieses Bandes, und es ist deshalb in der Nähe der Fermikante eine hohe Zustandsdichte vorhanden.

Mithilfe der Auger-Elektronen-Spektroskopie kann das Vorliegen einer reinen Ni-Oberfläche bestätigt werden, und die Beugung langsamer Elektronen wird benutzt, um das Vorhandensein einer einkristallinen (111)-Fläche zu überprüfen. Das zu dieser Fläche gehörende reziproke Gitter zeigt wieder eine hexagonale Struktur, und man erhält die schon in Abbildung 9.2 dargestellten Beugungsreflexe. Der obere Punkt des Sechsecks wird durch die Kristallhalterung verdeckt, und der mittlere sogenannte (0,0)-Reflex ist nicht sichtbar, weil die Elektronen in die Kanone zurückreflektiert werden.

Die Abbildung 32.1 zeigt Photoelektronen-Spektren der sauberen Ni(111)-Fläche bei Anregung mit verschiedenen Photonenenergien. Aufgetragen ist jeweils die Elektronenzählrate in willkürlichen Einheiten gegen die Elektronenenergie in eV (Bindungsenergie bezüglich des Fermi-niveaus). Bei niedrigen Anregungsenergien (Ar, NeI, HeI) zeigen die Spektren noch eine Strukturierung im Bereich niedriger

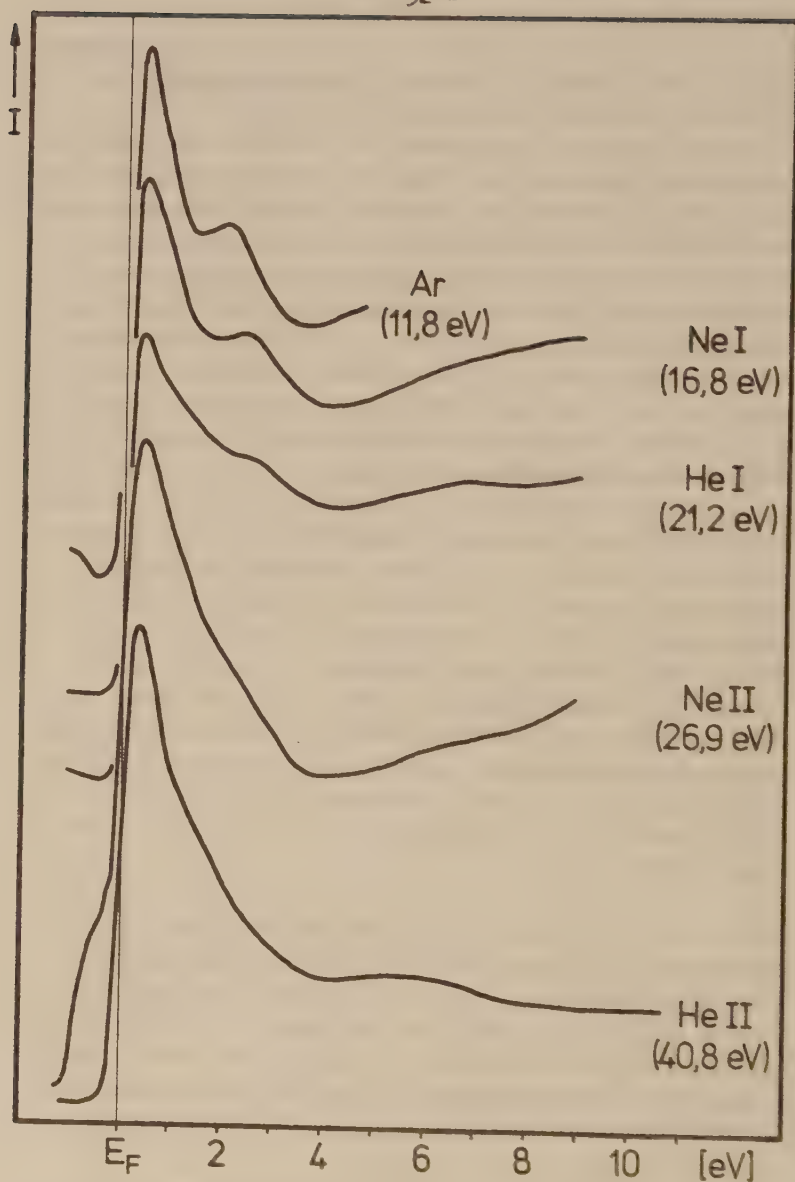


Abb. 32.1 Photoelektronenspektren der Ni(111)-Fläche mit verschiedenen Anregungsenergien

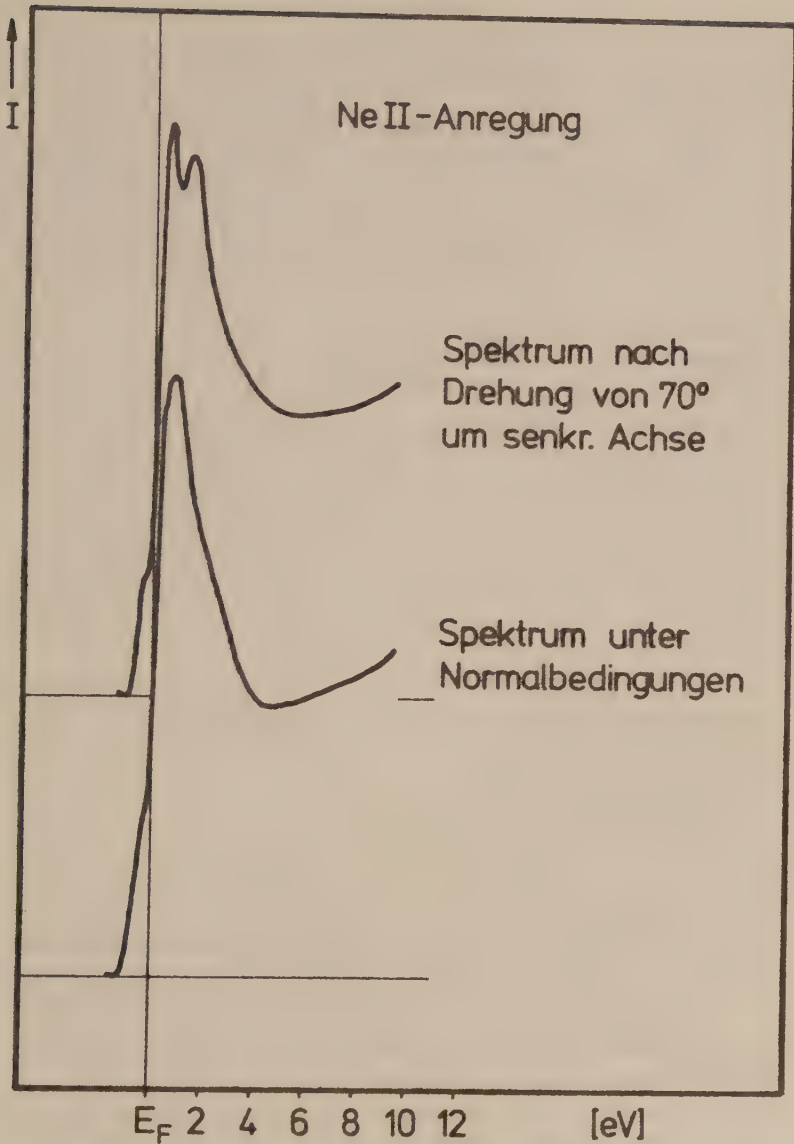


Abb. 33.1 Einfluß der Probenstellung auf die
Photoelektronenspektren

Bindungsenergien, welche sich mit zunehmender Primärenergie zu etwas höherer Bindungsenergie verschiebt. Da die Verschiebung nicht in gleichem Maße wie die Photonenenergie stattfindet, kann vermutet werden, daß es sich um einen direkten Übergang handelt, wie er von Feuerbacher und Fitton (Lit. 63) auch in den Photoelektronen-Spektren von Wolfram nachgewiesen wird. Bei Anregung mit NeII und HeII haben die Spektren fast die gleiche Form; dies läßt sich durch die nur geringe Strukturierung der Endzustandsdichte für hohe Elektronenenergien erklären. In diesem Bereich stellt die Beschreibung allein durch indirekte Übergänge offensichtlich eine gute Näherung dar, und das gemessene Spektrum sollte die Zustandsdichte der besetzten Bänder im Nickel ergeben. Ein Vergleich mit Rechnungen von Callaway und Zhang (Lit. 17) zeigt, daß die Zustandsdichte von Nickel drei charakteristische Maxima aufweist: ein Hauptmaximum direkt unter dem Ferminiveau, ein kleineres ungefähr 1,3 eV von dem ersten entfernt und ein drittes nur schwach ausgeprägtes ca. 5,3 eV unter der Fermikante. Wenn auch die beiden ersten Peaks experimentell nicht getrennt nachgewiesen werden, so zeigen die NeII- und HeII-Spektren doch eine Form, welche der berechneten Zustandsdichte sehr ähnlich ist.

Für das Auftreten des breiten Niveaus zwischen 5eV und 6eV können jedoch auch charakteristische Verluste bei der Erzeugung der Photoelektronen verantwortlich sein; Hüfner et al. (Lit. 18) ordnen ihm die Erzeugung von Plasmonen zu. Die von den Autoren gelieferten XPS-Spektren zeigen, abgesehen von einer leichten Verbreiterung durch die Unschärfe der anregenden Linie, keine Abweichungen von den vorliegenden UPS-Spektren. Auf eine weitere Möglichkeit, das Niveau bei 5,5 eV auf geringfügige Sauerstoffverunreinigungen zurückzuführen, wird im Kapitel über Sauerstoffadsorption eingegangen.

Photoelektronen-Spektren von paramagnetischem Nickel zeigten keinen Unterschied zu den Messungen bei Raumtemperatur, obwohl nach Pierce und Spicer (Lit. 19) theoretische Spektren Verschiebungen des Hauptmaximums in der Größenordnung von 0,1 eV bis 0,2 eV aufweisen sollten. Die Rechnungen wurden sowohl für direkte als auch für indirekte Übergänge durchgeführt, konnten aber auch von den Autoren selbst nicht experimentell bestätigt werden.

Informationen über die Winkelabhängigkeit der Elektronenemission konnten mit der vorgegebenen Anordnung nicht erhalten werden, da der Einfluß des retardierenden bzw. beschleunigenden Feldes nicht abgeschätzt werden konnte. Trotzdem wurden Messungen bei verschiedenen Probenstellungen durchgeführt, um die Auswirkungen von Fehljustierungen des Kristalls bestimmen zu können. Bei Anregung mit der HeII-Linie ergab sich nur eine geringe Abnahme der Gesamtintensität, jedoch keine zusätzliche Strukturierung. Die anderen Linien zeigten bei großen Drehungen (70°) der Probe um die vertikale Achse eine Aufspaltung der d-Band-Spitze, wie es in Abbildung 33.1 im Falle der NeII-Linie dargestellt ist. Dieser Effekt war nicht Gegenstand weiterer Untersuchungen; es besteht jedoch die Möglichkeit, daß es sich um die theoretisch berechnete Aufspaltung (Lit. 17) handelt. Fehljustierungen von einigen Graden änderten die Photoelektronen-Spektren nicht.

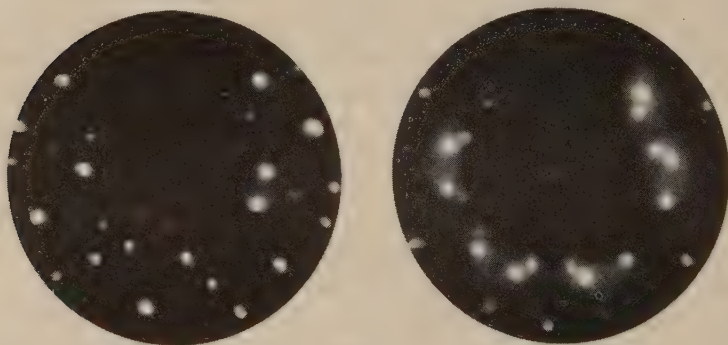
Bei fast allen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen erfolgte die Erzeugung der Photoelektronen mit der HeII-Linie. Der Vorteil dieser Linie liegt einmal in ihrer hohen Photonenenergie und den deshalb fehlenden Störungen durch die Sekundärelektronen, und andererseits in dem fast 20 eV großen Abstand zur nächsten im Spektrum nachweisbaren Linie (HeI).

4.2 Adsorption von Kohlenmonoxid

Das Verhalten des Systems CO/Ni(111) ist für Temperaturen $T > 300$ K weitgehend bekannt (Lit. 20) und soll im Folgenden im Temperaturbereich von 200 K bis 300 K untersucht werden. Wegen der bei $\theta = 1/2$ stark abnehmenden Adsorptionsenergie ist aber von vornherein keine wesentliche Erhöhung des Bedeckungsgrades zu erwarten. (Bedeckungsgrad: θ = Anzahl der Oberflächenatome dividiert durch die Anzahl der adsorbierten Teilchen) Die Photoelektronen-Spektroskopie sollte zeigen, inwieweit die Lage der Molekülorbitale des adsorbierten CO's von dem Bedeckungsgrad und damit von der Adsorptionsenergie beeinflusst wird.

4.2.1 LEED-Untersuchungen

Für niedrige Bedeckungen zeigen die LEED-Bilder das gleiche Verhalten wie bei den Raumtemperatur-Messungen. Es entstehen



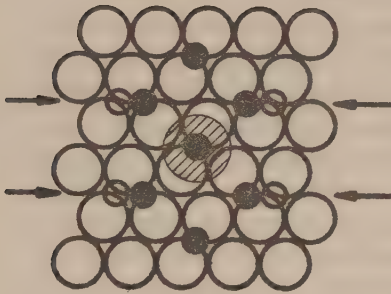
CO " $c(2 \times 4)$ "-Struktur

$$E_p = 63 \text{ eV}$$

CO ($\sqrt{7}/2 \times \sqrt{7}/2$) R $19,1^\circ$ -
Struktur

$$E_p = 35 \text{ eV}$$

Abb. 36.1



○ $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R 30^\circ$ -Plätze

● „ $c(4 \times 2)$ “-Plätze

a) reales Gitter

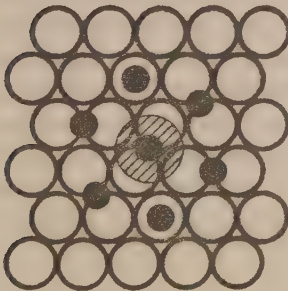


● Grundgitterreflexe

x ▲ ○ Einfachstreuereflexe
verschiedener Domänen

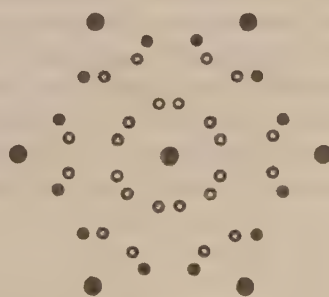
b) reziprokes Gitter

Abb. 37.1 Strukturmodell für $\theta_{CO}=0,5$



CO-Molekül mit
van der Waal's Radius

a) reales Gitter



● Grundgitter

● Einfachstreuung

○ Doppelstreuung

b) reziprokes Gitter

Abb. 37.2 Strukturmodell für $\theta_{CO}=0,57$

zunächst sehr diffuse ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R 30°-Reflexe, welche bei weiterer CO-Zugabe dreifach aufspalten und langsam schärfer werden. (Zur Kennzeichnung der Oberflächenstrukturen wird die von Wood (Lit. 24) eingeführte Nomenklatur benutzt, nach welcher die Periodizität der Adsorptionsschicht in Vielfachen des realen Grundgitters angegeben wird; der Winkel gibt die Drehung beider Basissysteme gegeneinander an) In der Abbildung 37.1 b ist der Verlauf der Aufspaltung dargestellt; sie ist abgeschlossen, wenn die anhand der LEED-Bilder (Abb. 36.1) gezeigte "c(2 × 4)"-Struktur erreicht ist, welche ebenfalls an der Pt(111)-Fläche beobachtet wird (Lit. 21, 27). Zur Herstellung dieser Struktur wird bei der Ni(111)-Fläche eine CO-Dosis von ca. 3,5 L benötigt. (1 L(Langmuir) = 10⁻⁶ Torr sec) Durch weitere Erhöhung der Dosis auf 4,5 - 5 L CO kann der Bedeckungsgrad noch vergrößert werden, und man erhält das auf Seite 36 ebenfalls abgebildete Beugungsbild, das Edmonds und Pitkethly (Lit. 22) schon bei Raumtemperatur gefunden hatten und als ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$) R 19,1°-Struktur beschreiben. In diesem Temperaturbereich ist sie jedoch nur bei stationärem CO-Druck stabil und wandelt sich beim Abpumpen wieder in das diffus aufgespaltene ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R 30°-Bild um, welches von den Autoren als "Vorläufer-Zustand" bezeichnet wird. Bei Temperaturen um 200 K sind alle gefundenen Strukturen so fest gebunden, daß sie sich nicht abpumpen lassen. Messungen bei stationären Drücken führten zu keinen zusätzlichen Ergebnissen.

4.2.2 Thermische Desorption

Zur Aufnahme der in Abbildung 40.1 dargestellten thermischen Desorptionskurven wurde der Kristall jeweils bis ca. 200 K abgekühlt und anschließend mit der entsprechenden CO-Dosis belegt. Die Temperaturerhöhung erfolgte mit einer Geschwindigkeit von 6 K/sec. Die Spektren zeigen

ein Desorptionsmaximum bei der Temperatur $T_m = 440 \text{ K}$, woraus sich die Aktivierungsenergie für die Desorption zu $\sim 26 \text{ kcal/Mol}$ bestimmen läßt, wenn man Desorption erster Ordnung sowie einen Frequenzfaktor $\nu = 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ zugrundelegt. Berechnungen der isosteren Adsorptionsenergien aus Adsorptionsisothermen (Lit. 20) ergeben bis $\theta \approx 0,3$ den gleichen Wert. Den Desorptionskurven entnimmt man außerdem, daß mit zunehmender Bedeckung die Bindungsenergie der CO-Moleküle etwas erniedrigt wird, was aus der Verschiebung des Druckmaximums zu niedriger Temperatur geschlossen werden kann. Dieser Effekt ist auf Abstoßungskräfte zwischen den adsorbierten Teilchen zurückzuführen.

4.2.3 Photoelektronen-Spektroskopie

In der Abbildung 41.1 ist das HeII-Photoelektronen-Spektrum einer mit CO bedeckten Nickelfläche im Vergleich zur sauberen Probe dargestellt. Der Kristall wurde zur Aufnahme des Spektrums zuerst auf 200 K abgekühlt und dann mit 20 L CO belegt. Deutlich ist die Zusatzemission bei $7,8 \text{ eV}$ und $10,6 \text{ eV}$ unter der Fermikante zu erkennen; zusätzlich nimmt die Intensität der d-Band-Spitze um etwa die Hälfte ab. Besonders deutlich werden die von CO verursachten Effekte, wenn von dem Spektrum der belegten Fläche das der sauberen Fläche abgezogen wird, wie es in der Abbildung 41.1 ebenfalls dargestellt ist.

Die Abbildung 41.2 schließlich zeigt nur die Differenzspektren in dem Energiebereich, der die CO-induzierte Zusatzemission enthält. Ein Bedeckungsgrad, der einer CO-Dosis von $0,2 \text{ L}$ entspricht ($\theta \approx 0,03$), ist bereits deutlich nachweisbar. Beide Niveaus werden in gleichem Maße mit zunehmender Bedeckung aufgebaut und ändern ihre energetische Lage nicht. Als weitere Information liefert die Photoelektronen-Spektroskopie noch die Größe der Austritts-

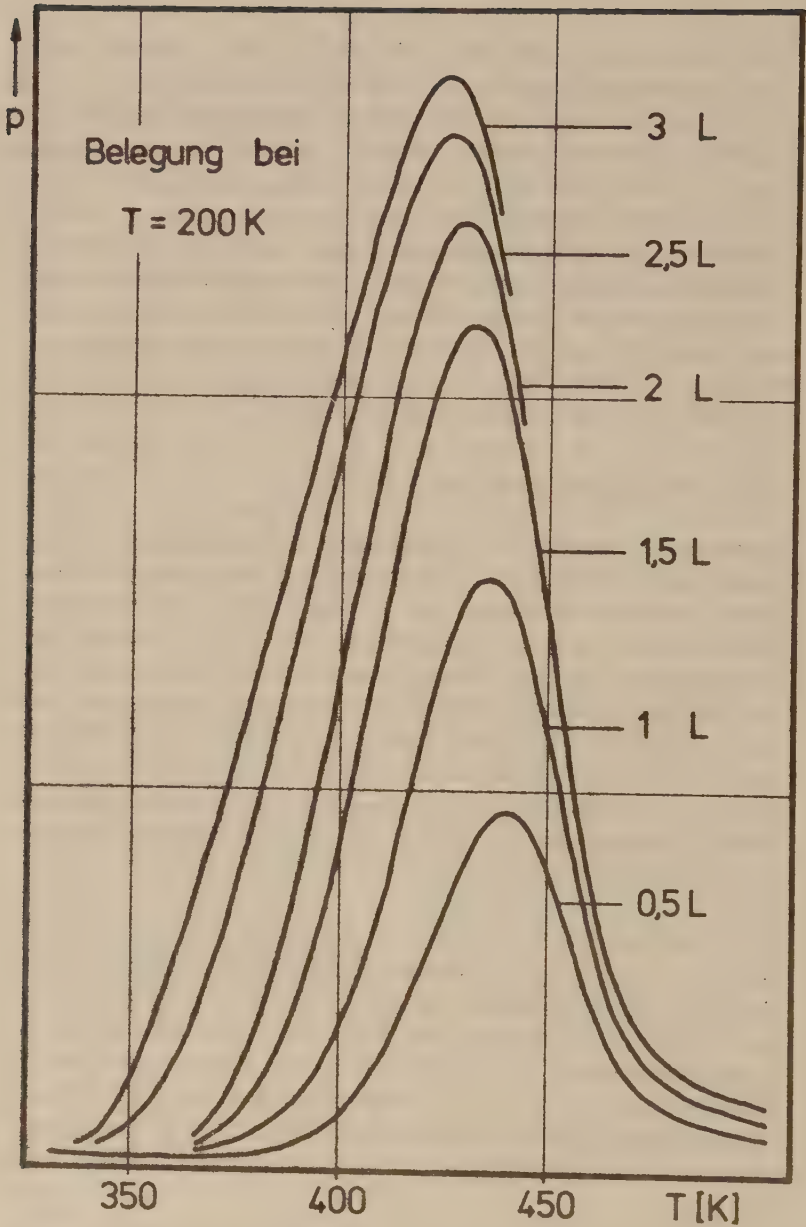


Abb 40.1 Thermische Desorptionsspektren nach CO-Zugabe

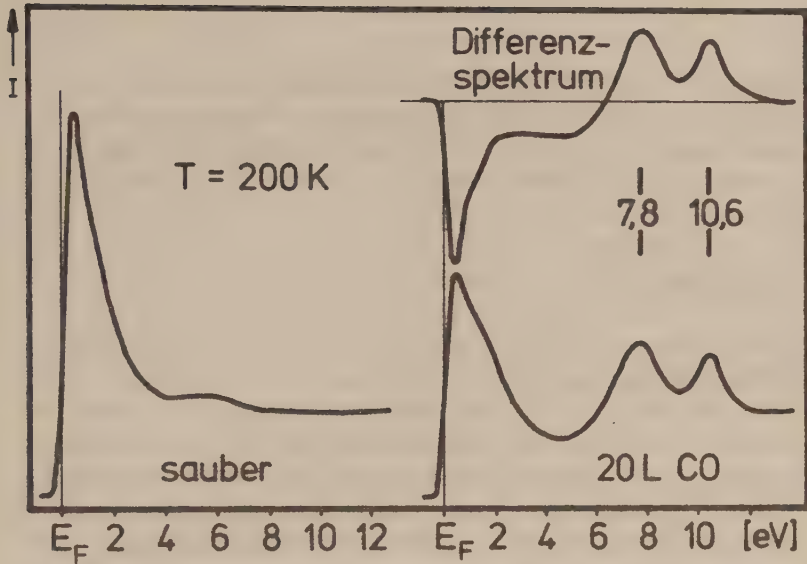


Abb. 41.1 Photoelektronenspektrum nach CO-Adsorption

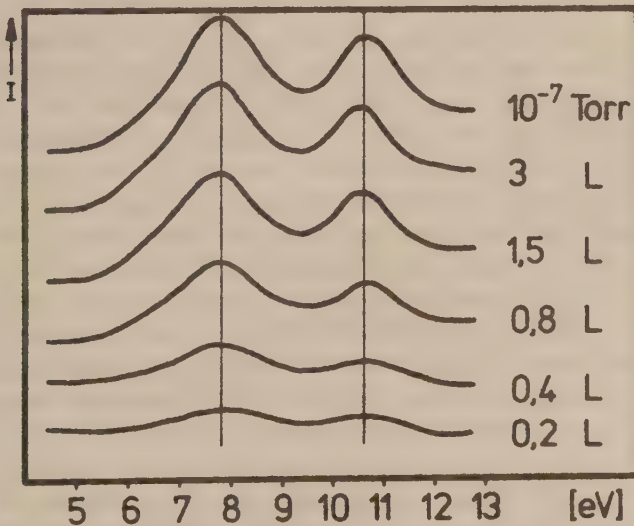


Abb. 41.2 Abhängigkeit der CO-induzierten Chemisorptionsniveaus von der angebotenen CO-Menge

arbeitsänderung bei der Adsorption. Für die maximale Bedeckung, die den Spektren der Abbildung 41.1 entspricht, ergibt sich $\Delta\phi_{\max} = 1,3$ eV; der gleiche Wert wird auch bei Raumtemperatur und stationärem CO-Druck gemessen. (Lit. 20)

4.2.4 Diskussion

Die Übereinstimmung der Austrittsarbeitsänderungen sagt aus, daß der maximale Bedeckungsgrad nicht wesentlich von $\theta = 0,53$ (Lit. 20) abweicht, und deshalb sollen zur Erklärung der LEED-Bilder zunächst die bereits existierenden Strukturmodelle herangezogen werden, die für die Systeme CO/Ni(111) (Lit. 20) und CO/Pd(111) (Lit. 23) die dreifache Aufspaltung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R$ 30° -Reflexe liefern. Gemäß der Abbildung 37.1 a wird der Bedeckungsgrad durch kontinuierliche Kompression in der angedeuteten Richtung von $\theta = 0,33$ auf $\theta = 0,5$ erhöht. Hierbei bewegen sich die adsorbierten CO-Moleküle in den energetisch günstigen "Gräben" mit nur schwach veränderlicher Adsorptionsenergie (Lit. 25). Liegt Adsorption in Brückenlage vor, ist die Kompression nach Erreichen des nächsten Brückenplatzes abgeschlossen. Wegen der 120° -Symmetrie der Oberfläche existieren drei Richtungen, in denen die Kompression möglich ist, und die damit die dreifache Aufspaltung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R$ 30° -Reflexe verursachen. In der Abbildung 37.1 b ist der Teil des Beugungsbildes dargestellt, welcher bei $\theta = 0,5$ allein durch Einfachstreuung erklärt werden kann. Unter Berücksichtigung von Mehrfachstreuung läßt sich das gesamte, oben als " $c(2 \times 4)$ "-Struktur bezeichnete Beugungsbild konstruieren. Da die Basisvektoren dieser Struktur keinen Winkel von 60° einschließen, ist eine Klassifizierung nach der Wood'schen Nomenklatur nicht möglich, und die obige Bezeichnung wird deshalb beibehalten.

Für noch größere Bedeckungen existiert eine weitere geordnete Adsorptionsphase mit dem auf Seite 36 gezeigten Beugungsbild. Nach Edmonds und Pitkethly (Lit. 22) wird dies von einer $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R\ 19,1^\circ$ -Anordnung erzeugt. Die Elementarzelle dieser Struktur muß mehrere Atome enthalten, denn der primitiven Zelle würde nur der Bedeckungsgrad $\theta = 0,14$ entsprechen. Um aber eine Belegung in der Größenordnung von $\theta = 0,53$ zu erzeugen, muß die Elementarzelle vier streuende CO-Moleküle enthalten, was einem Bedeckungsgrad von $\theta = 0,57$ entspricht. Die Abbildung 37.2 a zeigt eine Anordnung der adsorbierten Teilchen nach Art der dichtesten Kugelpackung mit den gewünschten Eigenschaften. Die Klassifizierung dieser Struktur mithilfe einer primitiven Einheitszelle ergibt eine $(\sqrt{7}/2 \times \sqrt{7}/2)R\ 19,1^\circ$ -Anordnung, von der zwei Domänen existieren. Unter Berücksichtigung von Doppelstreuung erhält man durch Überlagerung der Beugungsreflexe beider Domänen das in Abbildung 37.2 b konstruierte LEED-Bild.

Der Bedeckungsgrad $\theta = 0,57$ bedeutet eine Teilchendichte $n = 10^{15}$ CO-Moleküle/cm², woraus sich der Abstand zwischen nächsten Nachbarn zu $d \approx 3,3 \text{ \AA}$ berechnet. Vergleichbare Abstände werden auch bei CO-Adsorption auf Pt(111) (Lit. 27) und Ir(111) (Lit. 26) gemessen. Obwohl auf diesen Flächen auch eine Kompression entsprechend der obigen Beschreibung stattfindet, zeigen die Beugungsbilder ein etwas anderes Verhalten, woraus der Einfluß des Substrates auf die Elektronenbeugung infolge von Mehrfachstreuung deutlich wird. Zu berücksichtigen ist allerdings auch die unterschiedliche Größe der Elementarzellen, welche die maximalen Bedeckungsgrade der verschiedenen Oberflächen bestimmt.

Dem Strukturmodell in Abbildung 37.2 a läßt sich entnehmen, daß bei hohen Bedeckungen nicht nur die günstigen Brückenplätze (Lit. 25), sondern auch Plätze über einem

Nickelatome mit einer um 3 kcal/Mol schwächeren Bindungsenergie eingenommen werden. Es existieren demnach auf der Oberfläche sowohl lineare Ni-CO Bindungen, wie sie für Nickeltetracarbonyl charakteristisch sind, als auch die für die Adsorptionsphase charakteristischen Brückenbindungen. Anhand von Infrarot-Spektren an aufgedampften Nickelfilmen (Lit. 28, 29) kann neben der für Nickelcarbonyl charakteristischen Absorption um 2040 cm^{-1} eine weitere Bande bei 1910 cm^{-1} nachgewiesen werden (CO-Streckschwingung bei gasförmigem CO entspricht 2143 cm^{-1}), die eventuell der Brückenbindung zugeschrieben werden kann. Zur Bestätigung dieser Tatsache sind aber bedeckungsgradabhängige IR-Messungen an definierten Einkristalloberflächen erforderlich.

Die in den Photoelektronen-Spektren nachgewiesenen Niveaus, welche nach CO-Adsorption auftreten, werden auch an polykristallinen Nickelproben gefunden (Lit. 9, 30) und sind demnach nicht allein für die (111)-Fläche charakteristisch. Bei etwas verschobenen Energien treten die Peaks nach CO-Adsorption auch auf Pd(111) (Lit. 31) und Cu(111) (Lit. 32) auf. Eastman und Cashion (Lit. 9) versuchten eine erste Erklärung für die Zusatzemission, indem sie den Peaks die 5σ - und 1π -Niveaus des CO-Moleküls zuordneten. In der Abbildung 45.1 a, b ist ein HeII-Photoelektronen-Spektrum des gasförmigen CO's (Lit. 33) im Vergleich mit einem Differenzspektrum für CO auf Ni(111) dargestellt. Die Energieskala wurde hierbei wegen der Angleichung der Vakuumniveaus um 6 eV verschoben. Man erkennt, daß die Lage der entsprechenden Peaks übereinstimmt, jedoch bleiben die Fragen offen, warum das 4σ -Orbital nicht nachgewiesen wird, und warum der Abstand zwischen den beiden Niveaus konstant bleibt, obwohl er nach dem anhand von Abbildung 45.2 verdeutlichten Chemisorptionsmodell (Lit. 34) kleiner werden sollte. Nach dieser Vorstellung findet die Bindung

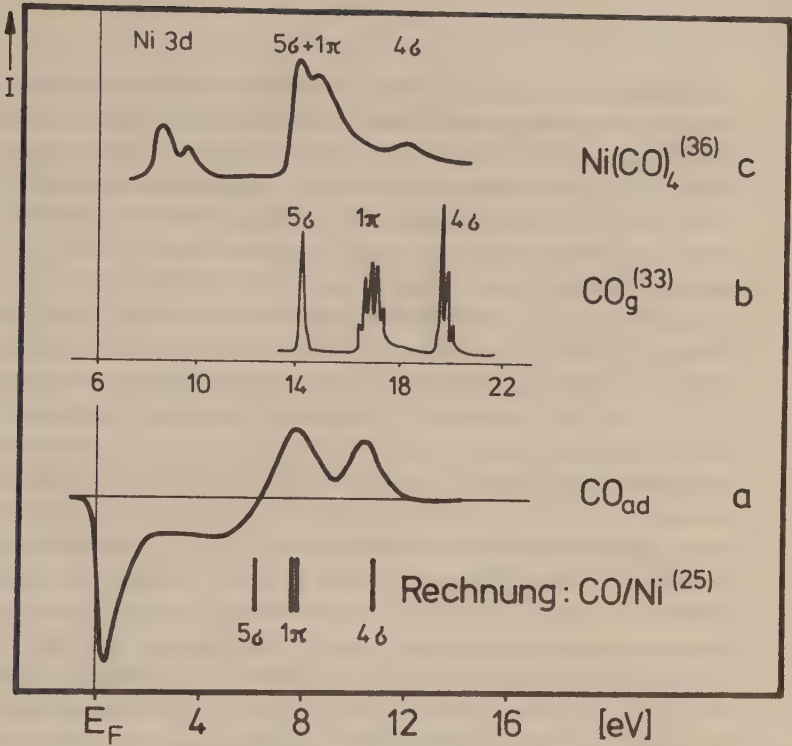


Abb. 45.1

Photoelektronenspektren von adsorbiertem (a) und gasförmigem (b) CO sowie von Nickeltetracarbonyl (c)

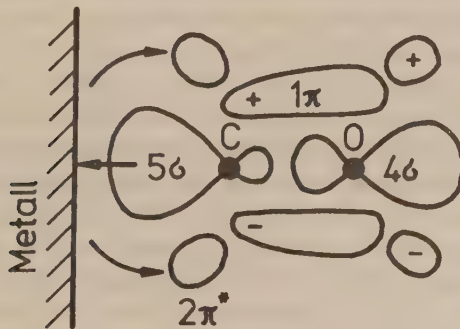


Abb. 45.2

Donor-Akzeptor-Modell für die Chemisorption von CO auf Metalloberflächen

des CO-Moleküls an das Metall durch Elektronenübergang aus dem 5σ -Orbital und durch Rückdonation in das leere $2\pi^*$ -Niveau statt. Das an der Bindung beteiligte 5σ -Niveau sollte deshalb energetisch abgesenkt und der Abstand zu dem unbeteiligten 1π -Niveau geringer werden. Ab initio Rechnungen für Nickeltetracarbonyl (Lit. 35) zeigen dieses Verhalten, und in dem in Abbildung 45.1 c dargestellten HeI-Photoelektronen-Spektrum von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (Lit. 36) fällt die Emission aus dem 5σ - und dem 1π -Niveau zusammen. Der zweite Peak entspricht dem 4σ -Orbital, und die Emission im vorderen Teil des Spektrums wird den Ni-3d-Elektronen zugeordnet. Wegen der Energieanpassung wurde auch dieses Spektrum um 6 eV verschoben, wodurch fast eine völlige Übereinstimmung der energetischen Lagen mit den CO-induzierten Niveaus auf der Nickelfläche herbeigeführt wird. Demnach sollte die gleiche Zuordnung wie beim Carbonyl gelten. Menzel et al. (Lit. 37) kommen durch Betrachtungen der XPS-Meßmethode und durch Abschätzung des Wirkungsquerschnittes für Ionisierung des CO- 4σ -Orbitals bei dem System CO/Ru(111) zu dem gleichen Ergebnis. Darüberhinaus führt ein Vergleich der Energieabhängigkeit der Ionisierungs-Wirkungsquerschnitte von adsorbiertem und gasförmigem CO zu dem Schluß, daß dem bei 10,6 eV liegenden Chemisorptionsniveau das 4σ -Orbital des CO-Moleküls entspricht (Lit. 42).

Durch Rechnungen von Blyholder (Lit. 38) für die Photoelektronen-Spektren bei CO-Adsorption auf der Ni(111)-Fläche wird diese Zuordnung ebenfalls bestätigt; es ergeben sich zwei Peaks, deren relativer Abstand etwa mit dem experimentell ermittelten übereinstimmt. Die absolute Lage ist aber um ca. 10 eV zu stärkerer Bindungsenergie verschoben. Die (111)-Fläche wurde bei diesem Modell durch einen ebenen 10-atomigen Cluster angenähert. Eine bessere Übereinstimmung mit dem Experiment ergeben die

von Doyen (Lit. 25) nach dem Anderson-Formalismus durchgeführten Rechnungen, deren Resultate zum Vergleich in Abbildung 45.1 eingezeichnet sind. Auch dieses Modell liefert das Zusammenfallen des 5σ - und 1π -Niveaus in dem 7,8 eV unter der Fermikante nachgewiesenen Peak.

Aufgrund der angeführten experimentellen und theoretischen Ergebnisse kann die Zuordnung, welche dem 7,8 eV-Niveau Emission aus dem 5σ - bzw. 1π -Orbital und dem 10,6 eV-Niveau das 4σ -Orbital des CO-Moleküls zuordnet, als gewährleistet angesehen werden.

Darüberhinaus existiert noch eine dritte Möglichkeit, die Zusatzemission in den Photoelektronen-Spektren zu erklären. Sie geht auf Batra und Robaux (Lit. 39) zurück, welche für $\text{CO}(\text{Ni})_5$ - und $\text{CO}(\text{Ni})_4$ -Cluster eine Vertauschung der energetischen Reihenfolge für das 5σ - und 1π -Niveau berechneten, wobei die Energiedifferenz dem gemessenen Wert entsprach. Den fehlenden Nachweis des 4σ -Niveaus in den experimentellen Spektren erklären die Autoren mit der geringen Intensität der Emission aus diesem Niveau bei Messungen in der Gasphase mit HeI-Anregung (Lit. 40). Wie die Abbildung 45.1 b zeigt, kann diese Argumentation aber nicht auf HeII-Anregung übertragen werden, sodaß dieses Modell dem oben diskutierten ebenfalls unterlegen erscheint. Nach $\text{CO}(\text{Ni})_5$ -Cluster-Rechnungen von Batra und Bagus (Lit. 41) vertauschen das 5σ - und das 1π -Niveau ebenfalls ihre energetische Lage, jedoch ist der Abstand kleiner als in den gemessenen Spektren, weshalb die Autoren das Zusammenfallen der beiden Niveaus für möglich halten. Eine Identifizierung des zweiten Peaks mit dem 4σ -Orbital ergibt allerdings eine etwas zu große Aufspaltung.

Können die Intensitätszunahmen in den Spektren noch

befriedigend erklärt werden, so fehlt doch eine hinreichende Deutung der starken Intensitätsabnahme im Bereich des d-Bandes. Dieser Effekt tritt bei allen Chemisorptions-systemen auf, wenn auch verschieden stark ausgeprägt. Die Tatsache, daß die Bindungselektronen aus dem Bereich des Fermi-niveaus abgezogen werden, kann die Abnahme allein nicht erklären, und dieser Punkt muß daher offen gelassen werden.

Der Abbildung 41.2 kann eine konstante energetische Lage beider Peaks trotz verschiedener CO-Bedeckungen entnommen werden; d.h., daß die von CO verursachte Austrittsarbeitserhöhung, welche bedeckungsgradabhängig ist, keinen Einfluß auf die Energie der Chemisorptionsniveaus hat. Es soll daher qualitativ beschrieben werden, welche Effekte die energetische Lage des im Photoelektronen-Spektrum nachgewiesenen Molekül-Orbitals festlegen. Bezeichnet E den Hartree-Fock-Energiewert eines Elektrons im Molekül, so wird dieser im allgemeinen auch in der Gasphase nicht gemessen, da das zurückbleibende Loch eine Deformation der Elektronenhülle und damit eine Energieverschiebung verursacht. Dieser Prozeß wird Relaxation genannt, und der Energiewert des Photoelektrons erscheint um den Betrag ΔE_B verschoben.

Bei Chemisorption wird die Energie des Elektrons zunächst durch die Bindung an den Festkörper um einen Betrag ΔE_{Ch} verändert, welcher für verschiedene Orbitale auch verschiedene Werte annimmt. Außerdem findet bei Adsorption eine Ladungsverschiebung zwischen Adsorbat und Substrat statt, welche mit dem Entstehen eines Dipolmomentes an der Oberfläche verknüpft ist. Hierdurch wird eine weitere Verschiebung ΔE_D hervorgerufen. Schließlich tritt auch in der Adsorptionsphase eine Relaxation auf, sodaß die Gesamtverschiebung wie folgt gegeben ist:

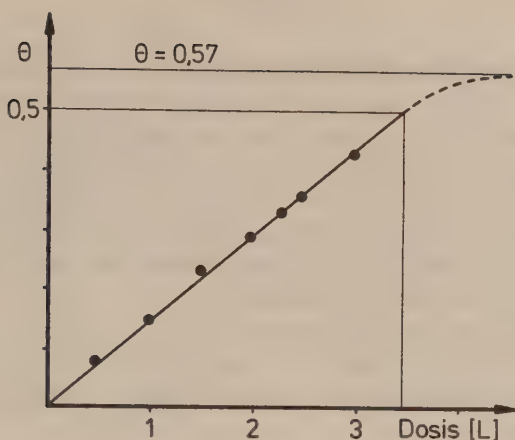


Abb. 49.1 Dosis-Bedeckungsgrad Eichung

$$\Delta E = \Delta E_{Ch} + \Delta E_D + \Delta E_R$$

Da das Auslösen eines Photoelektrons als lokales Ereignis verstanden werden muß, tritt keine weitere Verschiebung durch das von anderen Teilchen verursachte Dipolmoment auf. Die energetische Lage der Elektronenniveaus wird demnach nicht von der Austrittsarbeitsänderung beeinflusst.

Eine Auswertung der Fläche unter den Desorptionskurven zeigt in Abhängigkeit von der CO-Dosis den in Abbildung 49.1 dargestellten Verlauf, dem sich ein konstanter Haftkoeffizient bis $\theta = 0,5$ entnehmen läßt. Die Eichung für den absoluten Bedeckungsgrad erfolgt über die LEED-Betrachtungen, welche für 3,5 L gerade eine halbe Monoschicht ergeben, was $9,5 \cdot 10^{14}$ Teilchen/cm² entspricht. Mithilfe der Flächenstoßrate für gasförmiges CO läßt sich aus diesen Angaben der absolute Haftkoeffizient zu $s_0 \approx 0,8$ berechnen. (Der Fehler dieser Größe besteht im wesent-

lichen in der Meßungenauigkeit des Ionisationsmanometers, welche mit +100 % und -50 % angegeben wird.) Für Bedeckungsgrade $\theta > 0,5$ nimmt der Haftkoeffizient stark ab und hat bei $\theta = 0,57$ den Wert $s \approx 0$ erreicht. Anhand der Abbildung 49.1 kann außerdem die Nachweisempfindlichkeit von CO mit der Photoelektronen-Spektroskopie abgeschätzt werden: 0,2 L CO-Adsorption entspricht der Bedeckungsgrad $\theta = 0,03$ oder eine Teilchendichte $n = 6,4 \cdot 10^{13}$ Teilchen/cm². Hat die vom Photonenstrahl getroffene Fläche eine Größe von ca. 4 mm², so sind $2,5 \cdot 10^{12}$ CO-Moleküle für das Zustandekommen des nachgewiesenen Signals verantwortlich.

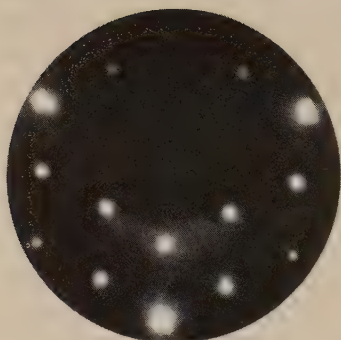
Die Oberflächenempfindlichkeit der Photoelektronen-Spektren von Kohlenmonoxid auf Nickel wird nach Gustafsson et al. (Lit. 42) mehr durch die Energieabhängigkeit der Ionisations-Wirkungsquerschnitte beeinflußt als durch die Ausdringtiefe der Elektronen. Für das (5σ, 1π)-Chemisorptionsniveau erhalten die Autoren im Bereich von 25 eV bis 90 eV eine Abnahme des Wirkungsquerschnittes um den Faktor 10, während die Ausdringtiefe in diesem Energiebereich um weniger als den Faktor 2 variiert.

4.3 Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und der Ni(111)-Fläche

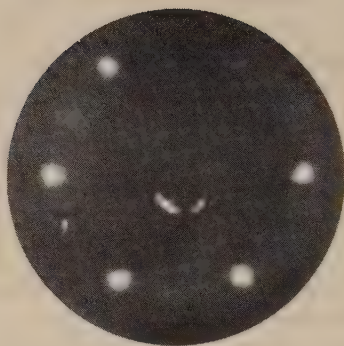
4.3.1 LEED-Untersuchungen

Bei Raumtemperatur verursacht eine Zugabe von 5 - 6 L Sauerstoff auf die saubere Ni(111)-Fläche eine scharfe (2×2) -Überstruktur, welche schon in mehreren Arbeiten beschrieben wird (Lit. 43). Beim Erwärmen der Probe auf ca. 200°C verschwindet das Bild, taucht aber beim Abkühlen wieder auf. Widersprüchliche Angaben existieren über die Entwicklung des Beugungsbildes bei weiterer Sauerstoffzugabe. Becker und Hagstrum (Lit. 44) berichten über das Auftreten einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R 30^\circ$ -Struktur, während Holloway und Hudson (Lit. 43) die Bildung von Nickeloxid beobachteten. In der vorliegenden Arbeit konnte die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R 30^\circ$ -Struktur bei Raumtemperatur ebenfalls nicht gefunden werden. Bei ~200 K trat dieses Beugungsbild jedoch im Anschluß an die (2×2) -Struktur auf, wobei im Übergang die (2×2) -Reflexe langsam schwächer und die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R 30^\circ$ -Reflexe intensitätsstärker wurden, sodaß im Zwischenstadium beide Strukturen zu erkennen waren. Kurzes Erwärmen des Kristalles auf ~270 K führte auf die (2×2) -Anordnung zurück, welche auch nach erneutem Einkühlen sichtbar blieb. Die beiden Beugungsbilder sind in Abbildung 52.1 dargestellt.

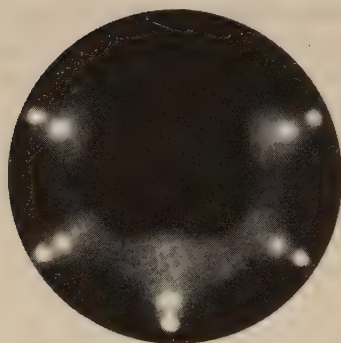
Ebenfalls abgebildet ist das LEED-Bild nach Zugabe von ca. 1000 L Sauerstoff. Es zeigt neben dem äußeren Sechseck, das dem Ni(111)-Grundgitter entspricht, das Vorhandensein einer weiteren hexagonalen Struktur, deren Grundgittervektoren die gleichen Richtungen besitzen, aber im realen Gitter eine größere Elementarzelle aufspannen. Aus diesem Beugungsbild kann auf die Bildung von Nickeloxid geschlossen werden (Lit. 43).



O (2×2)-Struktur
 $E_p = 78,5 \text{ eV}$



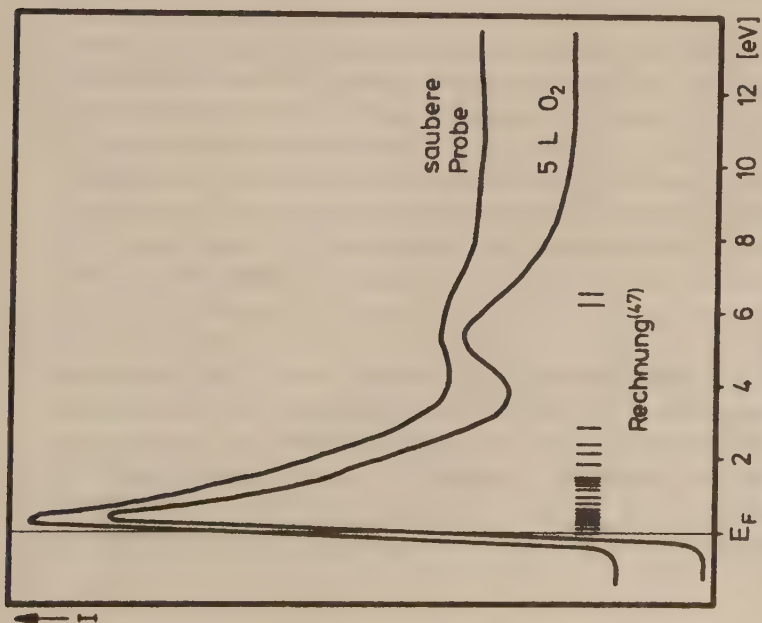
O ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R 30° -Struktur
 $E_p = 40,5 \text{ eV}$



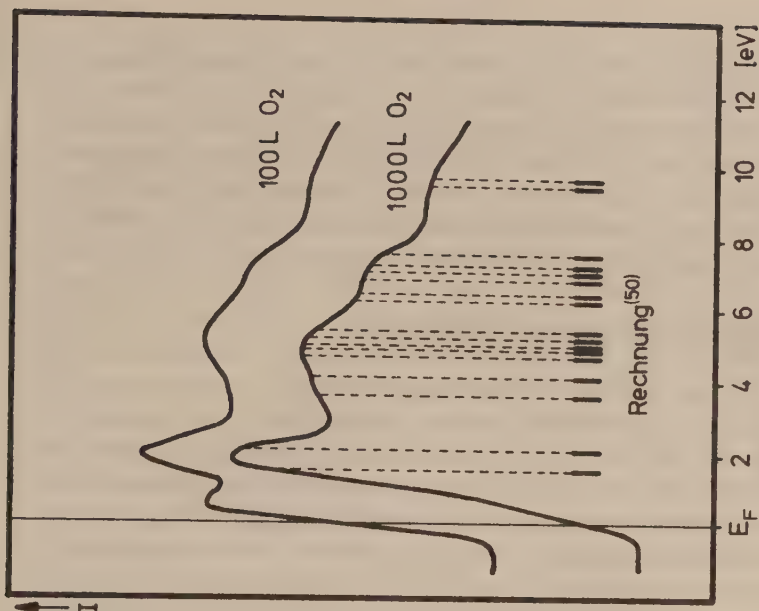
Ni/NiO-Struktur
 $E_p = 65 \text{ eV}$

Abb. 52.1

Sauerstoff kann nicht von der Ni(111)-Fläche desorbiert werden; da man aber mithilfe der Auger-Elektronen-Spektroskopie zeigen kann, daß er beim Aufheizen der Probe bis 500°C von der Oberfläche verschwindet, muß er in das Kristallvolumen diffundieren. Dies hat eine Sauerstoffanreicherung in Oberflächennähe zur Folge, und beim Vorhandensein einer hinreichenden Konzentration kann die Oberfläche nicht allein durch Heizen von Sauerstoff



a) Photoelektronenspektrum von chemisorbiertem Sauerstoff



b) Photoelektronenspektrum von Nickeloxid

Abb. 53.1

gereinigt werden. Die Säuberung muß dann mithilfe von Argonionenbeschuß erfolgen. Für geringe Mengen adsorbierten Sauerstoffs besteht die Möglichkeit der Reduktion durch Wasserstoff, wie anhand des LEED-Bildes verfolgt werden kann: eine (2×2) -Struktur verschwindet, wenn der Kristall in einem stationären Wasserstoffdruck $p = 10^{-6}$ Torr kurzzeitig auf 350°C geheizt wird.

4.3.2 Photoelektronen-Spektroskopie

Die ersten Photoelektronen-Spektren von Sauerstoff auf polykristallinem Nickel wurden von Eastman und Cashion (Lit. 9) aufgenommen und zeigen für niedrige und hohe Bedeckungen sehr verschiedenes Verhalten, weshalb die Autoren eine Unterscheidung zwischen Chemisorption und Oxidbildung vornehmen. Die Spektren für Sauerstoff auf Ni(111) zeigen ein ähnliches Verhalten, denn für kleine adsorbierte Teilchenzahlen entsteht ein Niveau bei 5,5 eV unter der Fermienergie. Nach einer Dosis von 5 - 6 L Sauerstoff ist der Peak voll ausgeprägt. Dieses Spektrum ist in der Abbildung 53.1 a zusammen mit dem Spektrum der reinen Fläche dargestellt, und man sieht, daß die Emission aus dem d-Band praktisch konstant bleibt. Für größere Sauerstoffbelegungen ergibt sich die in der Abbildung 53.1 b dargestellte Entwicklung: die Emission in der Nähe der Fermikante nimmt bis 100 L um etwa die Hälfte ab und ist bei 1000 L Sauerstoffadsorption fast vollständig verschwunden; die Zusatzemission bei 5,5 eV existiert ebenfalls nicht mehr, und das Spektrum zeigt neue Strukturierungen bei 1,8 eV, 4,6 eV, 7 eV und 9 eV unter der Fermikante. Bei Oxidation einer polykristallinen Nickelprobe (Lit. 30) wurde ein ähnliches Verhalten gemessen; allerdings stimmen die Dosisangaben nicht überein.

4.3.3 Diskussion

Wegen der Aufeinanderfolge der LEED-Überstrukturen kann der Bedeckungsgrad eindeutig festgelegt werden, denn der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R\ 30^\circ$ -Anordnung muß die Belegung $\theta = 0,33$ entsprechen. Da zur Erzeugung der (2×2) -Struktur weniger Teilchen erforderlich sind, kann man ihr nur eine primitive Elementarzelle zuordnen, was einem Bedeckungsgrad $\theta = 0,25$ entspricht. Die Frage nach den tatsächlichen Adsorptionsplätzen kann nicht mit Sicherheit beantwortet werden; nach Rechnungen von Doyen (Lit. 25) sind Brückenplätze oder Plätze zwischen drei Nickelatomen energetisch am günstigsten. Wenn man voraussetzt, daß die O-Atome bei der Chemisorption ähnliche Plätze einnehmen wie im Nickeloxid, muß die Adsorption zwischen drei Oberflächenatomen stattfinden, mit einem weiteren Nickelatom in der zweiten Atomlage unter dem Adsorptionsplatz. Auswertungen von LEED-Intensitätskurven für die Sauerstoffadsorption an der Wolfram-(110)-Fläche (Lit. 45) ergeben ähnliche Resultate. Da Wolfram im kubisch-raumzentrierten Gitter kristallisiert, zeigt diese Fläche eine mit der fcc (111)-Fläche vergleichbare Atomanordnung. Die Sauerstoffatome adsorbieren hier an Plätzen mit der höchsten Koordination an Oberflächenatomen, d.h. zwischen drei Wolframatomen. Unter Voraussetzung dieser Adsorptionsplätze ergibt sich das in Abbildung 56.1 dargestellte Strukturmodell für die beiden Chemisorptionsanordnungen von Sauerstoff auf der Ni(111)-Fläche.

Das Photoelektronen-Spektrum nach Sauerstoffbelegung in Abbildung 53.1 a entspricht dem gleichen Bedeckungsgrad wie die (2×2) -Struktur, und die Zusatzemission muß demnach durch die Chemisorptionsbindung hervorgerufen werden. Becker und Hagstrum (Lit. 44) fanden mit Ionen-Neutronspektroskopie bei Sauerstoffadsorption

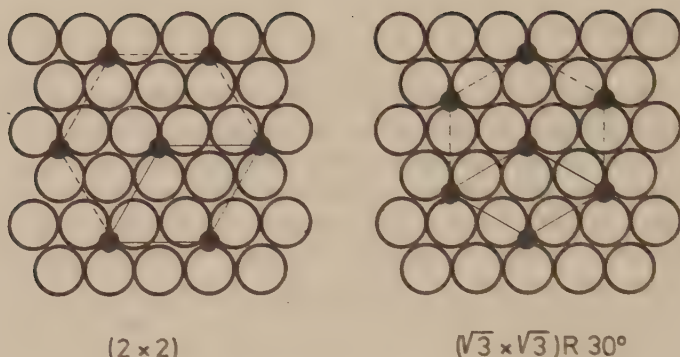


Abb. 56.1 Strukturmodelle für Sauerstoffadsorption

an Ni(111) ebenfalls 5,5 eV unter der Fermikante zusätzliche Emission, die sie mit den 2p-Elektronen des Sauerstoffs in Verbindung brachten. Der Bedeckungsgrad bei diesem Experiment entsprach der (2×2) -Struktur. An Pd(111) und Cu(111) (Lit.46) können die sauerstoffinduzierten Niveaus mit der Photoelektronen-Spektroskopie auch nachgewiesen werden, wobei die energetischen Lagen jedoch um einige Zehntel eV voneinander abweichen.

Die in Abbildung 53.1 a unter dem Spektrum eingezeichneten Balken stellen die Energieniveaus nach einer Rechnung von Batra und Robaux (Lit. 47) dar, welche mithilfe eines Cluster-Modells die Chemisorption von Sauerstoff auf Nickel beschreiben. Sie benutzen hierzu einen $O(Ni)_5$ -Cluster, bei dem vier Ni-Atome in einer Ebene nach Art der (100)-Fläche angeordnet sind, und das Fünfte in der nächsttieferen Ebene liegt. Der Adsorptionsplatz wird vierfach koordiniert angenommen, und die Rechnung ergibt zwei Energieniveaus bei ca. 6 eV, welche überwiegend Orbitalanteile der 2p-Elektronen des Sauerstoffs enthalten. Die für die Entstehung des "d-Bandes" verantwortlichen

Niveaus enthalten nur geringe Sauerstoffanteile, wodurch die konstant bleibende d-Band-Emission im Photoelektronen-Spektrum erklärt werden kann. Gleiche Ergebnisse liefert die theoretische Behandlung von Kasowski (Lit. 48), nach dessen Rechnung die Sauerstoffadsorption auf der Ni(100)-Fläche ein Niveau bei 5,5 eV hervorruft, während die Emission des d-Bandes ungestört bleibt. Die Zusatzemission wird nach diesem Modell durch sauerstoffinduzierte Oberflächenzustände hervorgerufen.

An dieser Stelle soll noch einmal auf die Photoelektronen-Spektren der reinen Ni(111)-Fläche verwiesen werden, die im Bereich zwischen 5eV und 6 eV eine leichte Strukturierung zeigen. Obwohl sich diese auch durch intensive Reinigungsversuche nicht beseitigen ließ, kann doch nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden, daß es sich um eine geringfügige Sauerstoffverunreinigung handelt, die im Auger-Elektronen-Spektrum nicht sichtbar ist.

Bei der im eingekühlten Zustand zusätzlich auftretenden ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R 30°-Struktur zeigen die Photoelektronen-Spektren kein anderes Verhalten, weshalb die Art der Bindung gleich bleiben muß. Es handelt sich nur um eine dichtere Packung der adsorbierten Atome, aber immer noch um eine Chemisorptionsphase, auf welche die oben zitierten theoretischen Beschreibungen zutreffen.

Bei weiterer Sauerstoffzugabe erhält man unabhängig von der Temperatur die gleiche Entwicklung, welche in dem LEED-Bild und dem Photoelektronen-Spektrum nach 1000 L ihren Abschluß findet. Eine Auswertung des Beugungsbildes ergibt eine Überstruktur, deren Gittervektoren um ca. 20 % größer sind als die der Nickeloberfläche. Eine solche Änderung der Elementarzelle ist gerade zu erwarten, wenn NiO gebildet wird, denn dieses kristallisiert wie

das Nickel in einem kubisch-flächenzentrierten Raumgitter und hat eine um 20 % größere Gitterkonstante (Ni: 3,5 Å; NiO: 4,2 Å). Zur Erzeugung des LEED-Bildes müssen demnach dreidimensionale NiO-Cluster an der Oberfläche gebildet werden; die (111)-Fläche des Oxids wächst dabei parallel zur (111)-Fläche des Ni-Kristalles, und die jeweiligen [011]-Richtungen stimmen überein.

Für die Ausbildung echter dreidimensionaler NiO-Kristallite spricht auch der anhand der Photoelektronen-Spektren nachweisbare starke Eingriff in die elektronische Struktur: nachdem die Chemisorptionsphase, welche ausschließlich zusätzliche Emission verursacht, voll ausgeprägt ist, wird das d-Band des Metalls völlig abgebaut. Dafür entsteht eine neue d-Bandspitze ca. 2eV unter der Fermikante. Sie wird den d-Elektronen des zweifach ionisierten Nickelions ($3d^8$) zugeordnet, welche im Nickeloxid streng lokalisierte Zustände bilden (Lit. 49). Die anderen Strukturierungen in dem Spektrum müssen dem im Bereich von 2 eV bis 6 eV liegenden $O^{2-}2p^6$ -Band zugeschrieben werden.

Unter den Spektren der Abbildung 53.1 b sind wieder in Form von senkrechten Balken die theoretischen Energieniveaus für einen Nickeloxid-Cluster eingezeichnet. Messmer et al. (Lit. 50) benutzten zur Rechnung einen NiO_6^{10-} -Cluster, der in seiner geometrischen Anordnung einem von O^{2-} -Ionen sechsfach koordinierten Ni^{2+} -Ion im Nickeloxid entspricht. Ein Vergleich mit dem Spektrum nach 1000 L Sauerstoffadsorption zeigt gute Übereinstimmung mit den theoretischen Ergebnissen, und man erkennt, daß sogar die feineren Strukturierungen einander zugeordnet werden können.

XPS-Spektren von NiO (Lit. 51) zeigen qualitativ das gleiche Aussehen wie die vorliegenden UPS-Spektren. Die auf-

tretenden Intensitätsunterschiede können auf verschiedene Anregungswahrscheinlichkeiten der Niveaus und auf verschiedene Übergangswahrscheinlichkeiten, hervorgerufen durch die Änderung der Endzustandsdichte, zurückgeführt werden.

Den LEED-Beobachtungen und auch den Photoelektronen-Messungen kann entnommen werden, daß bei der Oxidation keine kontinuierliche Veränderung des Valenzzustandes des Nickels stattfindet. Vielmehr existieren im Übergangsstadium zwei getrennte Phasen, nämlich metallisches Nickel und Nickeloxid. Im LEED-Bild ist dies am Vorhandensein der Nickel-Grundgitterreflexe zu erkennen. Es muß daher auf die Existenz von Ni- und NiO-Domänen geschlossen werden, deren Ausdehnung größer als der Kohärenzbereich des Elektronenstrahls (100 Å) ist, weil sich die Beugungsbilder ohne Interferenz überlagern. Das nach 100 L Sauerstoffadsorption aufgenommene Photoelektronen-Spektrum zeigt ebenfalls deutlich das Vorliegen von Nickel und Nickeloxid, was aus dem Nachweis des Ni-3d-Bandes sowie der für NiO charakteristischen Bandstruktur folgt. Die vorliegenden Ergebnisse befinden sich damit in guter Übereinstimmung mit Röntgenauftrittspotential-Messungen (Lit. 52), die in Abhängigkeit von der angebotenen Sauerstoffmenge auch nur unterschiedliche Anteile von metallischem Nickel und zweifach negativen Nickelionen zeigen.

Anzeichen für die Bildung von Ni_2O_3 konnten nicht gefunden werden, obwohl Kim und Winograd (Lit. 53) mithilfe von XPS bei der Nickeloxidation, wegen der Verschiebung des $\text{Ni}2p_{3/2}$ -Niveaus, auch auf die Existenz dieser Komponente schlossen. Die Untersuchungsbedingungen dieser Autoren weichen aber stark von denen dieser Arbeit ab, denn sie benutzten Sauerstoffdrücke bis 100 Torr, während bei den vorliegenden Messungen der maximale Druck 10^{-5} Torr betrug. Im

LEED-Bild müßte die Existenz von Ni_2O_3 , falls es als Einkristall auf der Oberfläche wächst, durch zusätzliche Reflexe zu erkennen sein, denn es kristallisiert in einem primitiv-kubischen Raumgitter mit einer Gitterkonstanten von $4,2 \text{ \AA}$ (Lit. 54).

Nach Holloway und Hudson (Lit. 64) läßt sich die Wechselwirkung von Sauerstoff mit einer Nickeloberfläche in drei Phasen gliedern:

- 1) Ausbildung der Adsorptionsschicht
- 2) Inselbildung von Nickeloxid
- 3) Aufwachsen einer Nickeloxidschicht

Dies befindet sich in Übereinstimmung mit den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen, nach denen ebenfalls das Vorliegen einer Chemisorptionsphase die notwendige Voraussetzung für die Oxidbildung ist. Die LEED-Untersuchungen zeigen außerdem, daß der Bedeckungsgrad der Adsorptionsschicht mit abnehmender Temperatur erhöht werden kann; zur Bildung des Oxids bei tiefen Temperaturen wird demnach eine höhere Konzentration an adsorbiertem Sauerstoff benötigt. Erklärt werden kann dieser Vorgang durch eine bedeckungsgradabhängige Aktivierungsenergie für die Diffusion in das Volumen. Diese Diffusion ist der notwendige Schritt für die Oxidation. Sie kann bei Raumtemperatur nach Ausbildung der (2×2) -Struktur, bei 200 K aber erst nach Erreichen der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R$ 30° -Struktur ablaufen. Bei noch tieferen Temperaturen wäre eine weitere Erhöhung des Bedeckungsgrades zu erwarten. Im Fall gleicher "gebundener" Teilchenzahl sollte sich deshalb in Abhängigkeit von der Temperatur nur das Verhältnis der Konzentrationen von "Chemisorptionsphase" und "Oxidationsphase" ändern.

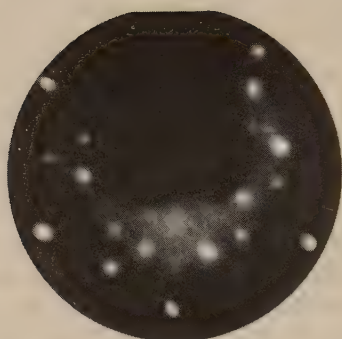
4.4 Wechselwirkung von Stickoxid mit der Ni(111)-Fläche

4.4.1 LEED-Untersuchungen

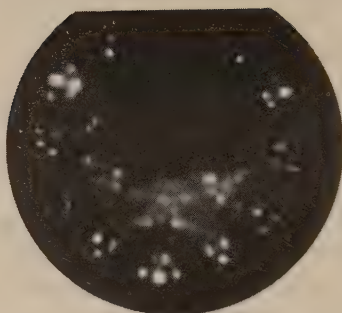
Bei Adsorption von NO auf einem sauberen Kristall läßt sich nach einer Dosis von ca. 3 L ein diffuses (2×2)-Beugungsbild erkennen, dessen Reflexe auch nach weiterer NO-Zugabe nicht schärfer werden. Hat die zugelassene Dosis ungefähr 6 L erreicht, zeigt sich eine $c(2 \times 4)$ -Struktur, die zwar scharf ausgeprägt ist, aber wegen des starken Untergrundes nur kontrastarm erscheint. Weitere Erhöhung des Bedeckungsgrades (> 9 L) verursacht ausschließlich eine Vergrößerung der Untergrundintensität. Durch kurzes Erhitzen der Probe auf 250°C wird aus der $c(2 \times 4)$ -Struktur eine "komplexe" Struktur erzeugt, welche sich durch große Temperaturstabilität auszeichnet, denn sie kann bis 400°C beobachtet werden. Nach Heizen des Kristalls auf ca. 600°C liegt wieder die reine Ni(111)-Fläche vor. Für den Fall, daß sich in den oberen Atomlagen der Probe schon etwas Sauerstoff befindet, bleibt eine (2×2)-Struktur zurück. Die $c(2 \times 4)$ -Struktur und das "komplexe" LEED-Bild sind in Abbildung 62.1 gezeigt.

Mithilfe der Auger-Elektronen-Spektroskopie wird in beiden Strukturen sowohl Sauerstoff als auch Stickstoff nachgewiesen, wobei die entsprechenden Augerübergänge etwa die gleiche Intensität besitzen. Die Abbildung 63.1 a zeigt ein Auger-Elektronen-Spektrum nach Adsorption von 6 L NO.

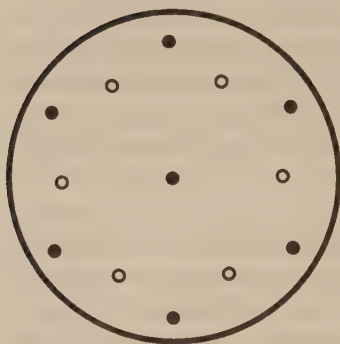
Besonders deutlich und ohne große Untergrundintensität entsteht die $c(2 \times 4)$ -Struktur, wenn ~ 4 L NO auf einer mit wenig Sauerstoff, das entspricht einem diffusen (2×2)-Beugungsbild, vorbelegten Fläche adsorbiert wird. Sogar auf einer voll ausgeprägten Sauerstoffstruktur lassen sich durch Zugabe von ~ 3 L NO die $c(2 \times 4)$ -Reflexe



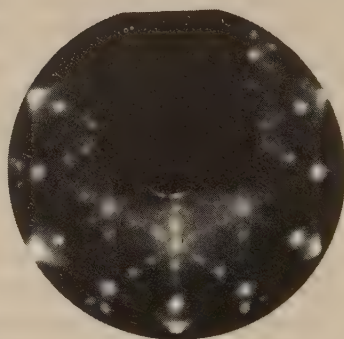
NO $c(2 \times 4)$ -Struktur
 $E_p = 57 \text{ eV}$



"komplexe" Struktur
 $E_p = 67 \text{ eV}$



hexagonale NO-Struktur

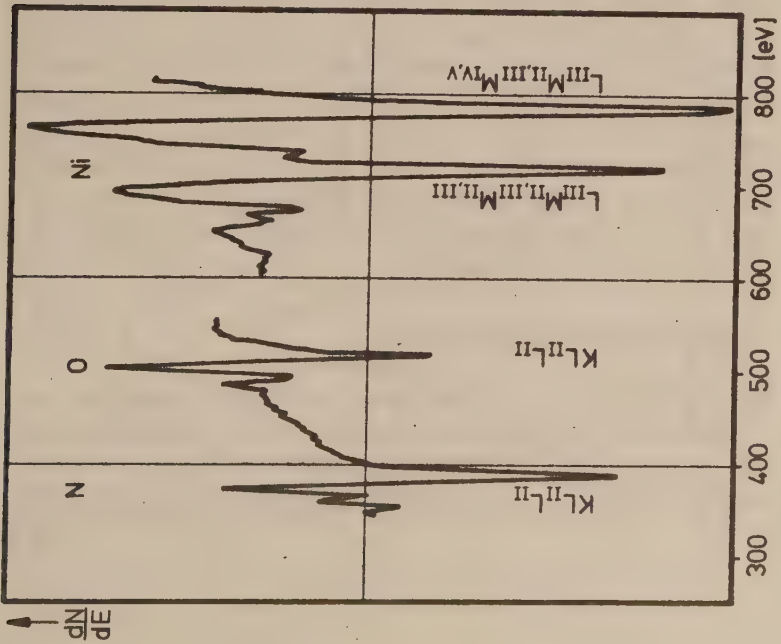


N (2×6) -Struktur
 $E_p = 51 \text{ eV}$

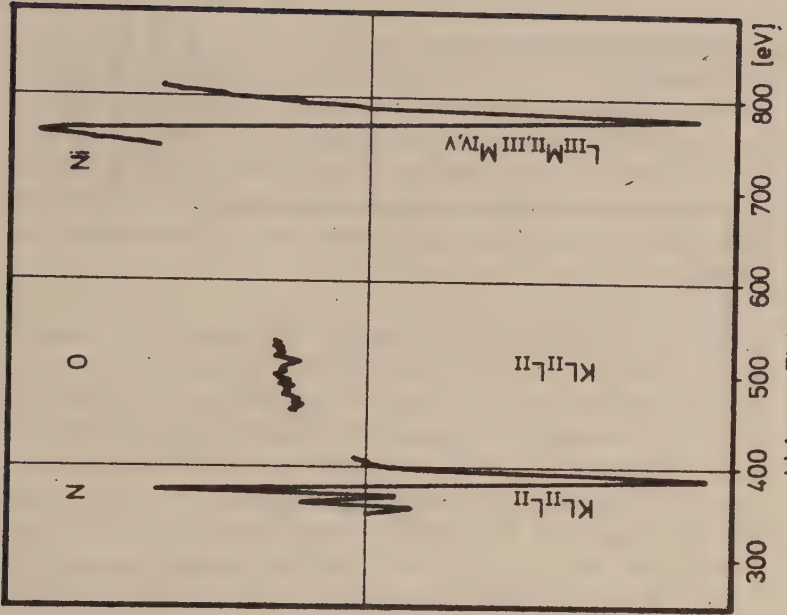
Abb. 62.1.

in vergleichbarer Qualität herstellen.

Bei stationärem NO-Druck ($p \approx 5 \cdot 10^{-8}$ Torr) ergibt sich im LEED-Bild eine weitere Struktur, welche im Elektronen-



a) Auger-Elektronenspektrum nach Adsorption von 6 L NO



b) Auger-Elektronenspektrum der stickstoffbelegten Fläche

Abb. 63.1

strahl nicht stabil ist, und die sich unter seinem Einfluß innerhalb weniger Sekunden in das $c(2 \times 4)$ -Bild umwandelt. Die Struktur ist deshalb in Abbildung 62.1 lediglich skizziert. Sie besteht aus hexagonal angeordneten Reflexen und ist um 30° gegen das Ni-Grundgitter gedreht. Durch kurzzeitiges Ausschalten des Primärstrahls baut sich die Struktur wieder auf, weshalb der Schluß naheliegt, daß es sich bei dem Verschwinden der Reflexe um elektronenstoß-stimulierte Desorption handelt.

Unter Ausnutzung der Möglichkeit, chemisorbierten Sauerstoff (das Vorliegen dieser Phase wird später deutlich) mit Wasserstoff aus der Gasphase zu reduzieren, läßt sich eine mit Stickstoff belegte Fläche erzeugen, wie dem Auger-Elektronen-Spektrum in Abbildung 63.1 b zu entnehmen ist. Dabei wird wie folgt vorgegangen: die Probe wird mit NO belegt und anschließend bei einer Temperatur von 360°C für ca. drei Minuten einem stationären Wasserstoffdruck $p = 5 \cdot 10^{-7}$ Torr ausgesetzt. Durch mehrfaches Wiederholen dieses Prozesses läßt sich die auf Seite 62 abgebildete (2×6) -Struktur herstellen, die bis ca. 400°C scharfe Reflexe liefert. Eine Abschätzung der Größen der Auger-Signale in Abbildung 63.1 b ergibt eine Sauerstoffverunreinigung von ca. 2 %, deren Mithilfe am Zustandekommen des LEED-Bildes ausgeschlossen werden kann. Nach Sauerstoffzugabe bildet sich wieder die komplexe Struktur aus, bei CO-, H_2 - und NO-Zugabe (stationäre Drücke bis 10^{-7} Torr) bleibt sie unverändert.

4.4.2 Thermische Desorption

Für adsorbierte Teilchenmengen, die einer Exposition von weniger als 4 L NO entsprechen, kann bei Desorption kein NO, sondern nur Stickstoff nachgewiesen werden. Wie die Abbildung 65.1 zeigt, liegt das Maximum des Druckanstieges

Thermische
Desorptionsspektren
nach verschiedenen
NO-Belegungen

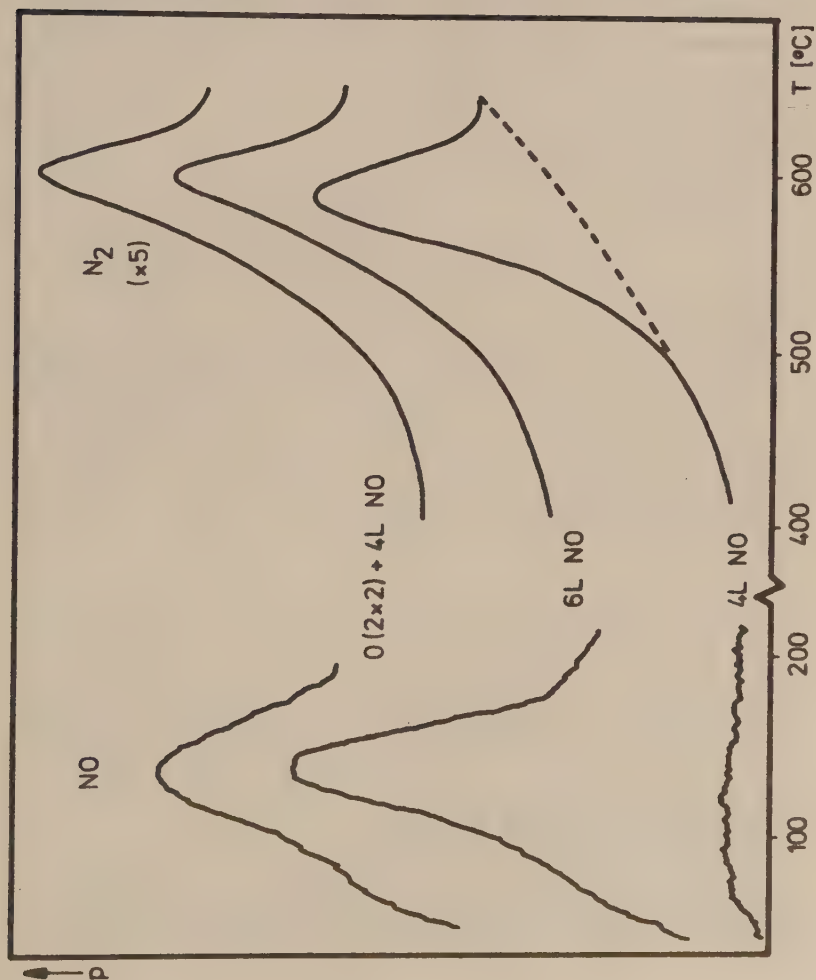


Abb. 65.1

bei der Temperatur $T_m = 500^\circ\text{C}$, woraus sich bei Auswertung nach Desorption erster Ordnung die Aktivierungsenergie zu 52 kcal/Mol ergibt. Diese Auswertung gibt aber nur die Größenordnung an, denn der Stickstoff muß nach einer Reaktion zweiter Ordnung desorbieren, weil er durch NO-Zerfall entsteht und mit Sicherheit atomar gebunden ist. Zur korrekten Auswertung müssen daher der absolute Bedeckungsgrad und der Frequenzfaktor bekannt sein. Schätzt man diese Größen mit $\theta = 0,25$ und $\nu = 10^{12}$ bzw. 10^{13} $\text{cm}^{-2}/\text{Teilchen sec}$ ab, erhält man Abweichungen um ± 2 kcal/Mol von dem oben angegebenen Wert.

Nach Adsorption von 6 L NO tritt zusätzlich zum Stickstoff - die desorbierende Teilchenmenge und die Lage des Maximums bleiben annähernd konstant - auch NO in Desorptionsspektrum auf. Aus der Desorptionstemperatur von 45°C berechnet sich die Aktivierungsenergie zu 27 kcal/Mol, wenn wieder Desorption erster Ordnung zugrundegelegt wird, was in diesem Fall gerechtfertigt ist. Eine Eichung der relativen Teilchenmenge gegen die NO-Dosis ist einerseits wegen des NO-Zerfalls, andererseits wegen des hohen NO-Restgasdruckes, hervorgerufen durch das schlechte Pumpverhalten bezüglich dieses Gases, nicht möglich.

Bei Vorbelegung der Fläche mit 5 - 6 l Sauerstoff, was der scharfen (2x2)-Struktur entspricht, ist nach Zugabe von 4L NO schon deutliche NO-Desorption zu beobachten. Dem ebenfalls in Abbildung 66.1 reproduzierten Spektrum ist weiterhin zu entnehmen, daß die Maximumtemperaturen nicht verschoben sind. Demzufolge beeinflusst die Anwesenheit der Sauerstoffadsorptionsschicht die Adsorptionsenergien offensichtlich nicht.

Die thermischen Desorptionen, die man erhält, wenn die "komplexe" bzw. die (2x6)-Struktur durch Erhitzen zer-

stört wird, zeigen ausschließlich Stickstoff; da die Kurven das gleiche Aussehen haben wie nach 4 L NO-Adsorption auf dem sauberen Kristall, sind sie nicht abgebildet.

Entsprechend den LEED-Beobachtungen ergaben auch die Desorptionsspektren keine Anzeichen für CO-, H₂- und NO-Adsorption auf der Stickstoff-(2 × 6)-Struktur; insbesondere wurden bei Desorption kein NH₃ oder entsprechende Radikale gefunden.

Bei Aufnahme aller im Vorangehenden beschriebenen Spektren bestand eine Sichtverbindung vom Kristall zum Massenspektrometer, und die Aufheizrate betrug ~10 K/sec.

4.4.3 Photoelektronen-Spektroskopie

Die Kurven der Abbildung 68.1 zeigen jeweils die bei Raumtemperatur mit HeII-Anregung gemessenen Differenzspektren für verschiedene NO-Belegungen. Nach einer Dosis von 1 L NO tritt deutliche Zusatzemission im Bereich um 5,5 eV auf. Erhöhung der Dosis auf 6 L hat die Ausbildung eines starken Niveaus bei 8,8 eV, welches auch von Eastman und Demuth (Lit. 60) gefunden wurde, und eines schwächeren bei 14,6 eV unter der Fermienergie zur Folge. Außerdem ist eine Intensitätsverstärkung bei ca. 2,5 eV zu erkennen. Durch einen stationären NO-Druck $p = 10^{-7}$ Torr kann die Oberflächenbelegung weiter erhöht werden, sodaß die Zusatzemissionen noch deutlicher ausgeprägt erscheinen. Die d-Band-Emission hat in diesem Stadium um etwa 50 % abgenommen.

Der oben beschriebene Übergang von der c(2 × 4)-Struktur zu dem "komplexen" LEED-Bild verursacht im Photoelektronen-Spektrum den in Abbildung 69.1 dargestellten Effekt. Die beiden Peaks bei 8,8 eV und 14,6 eV verschwinden beim

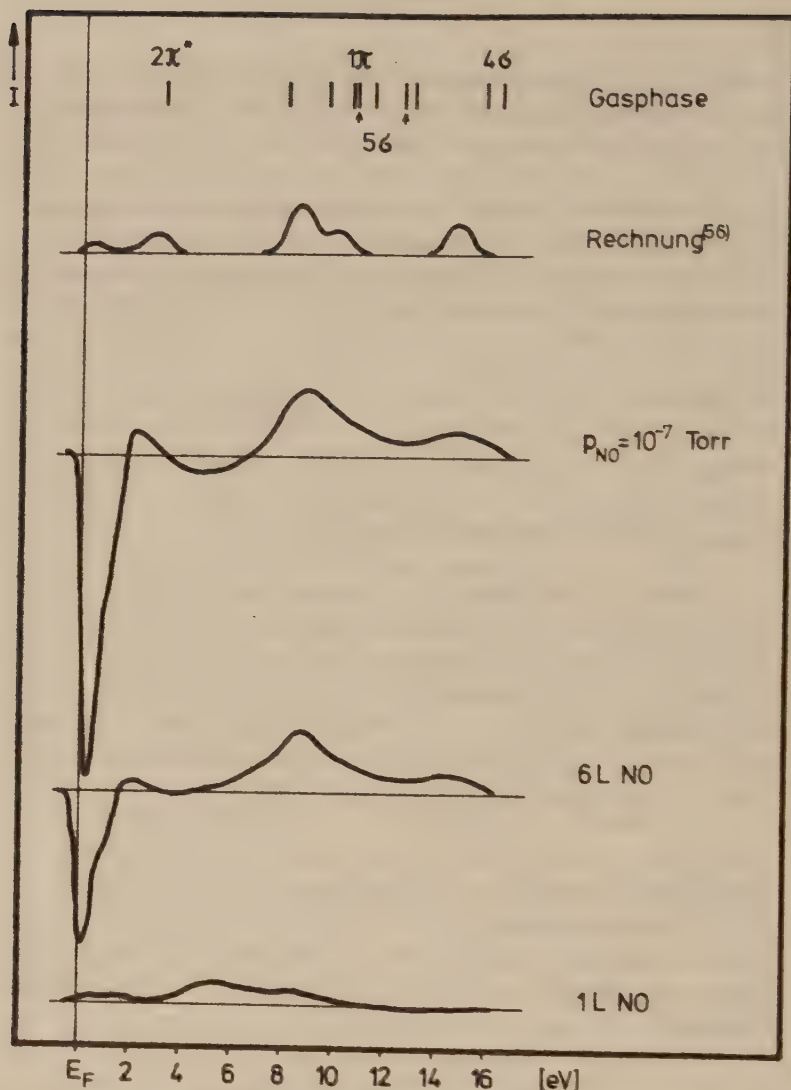
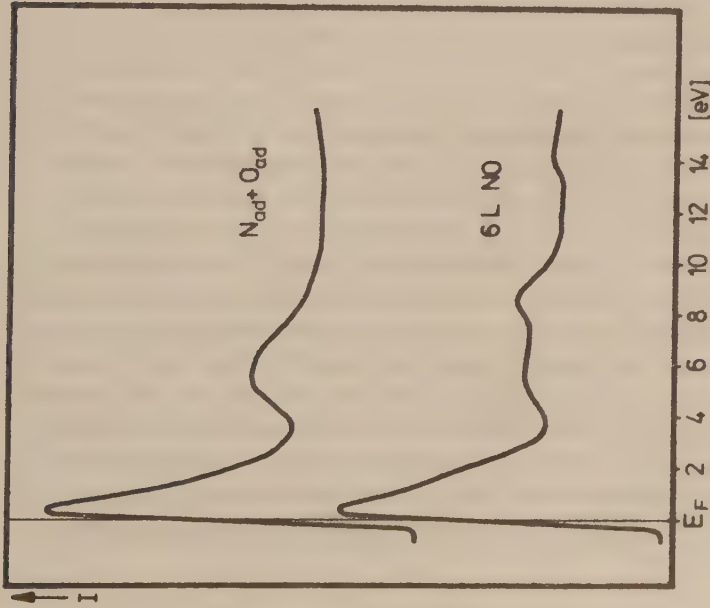


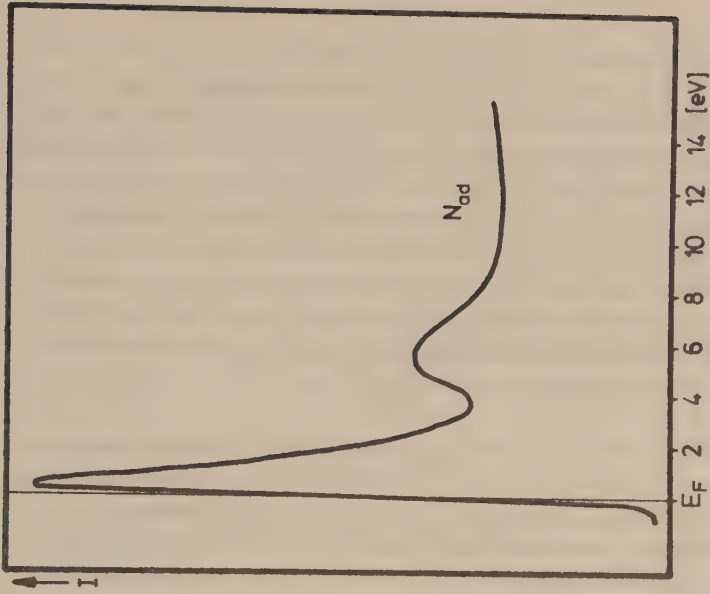
Abb 68.1

Photoelektronen-Differenzspektren von chemisorbiertem NO im Vergleich zum Gasphasenspektrum und zu einer Rechnung



Photoelektronenspektrum nach
thermischer Dissoziation von NO

Abb. 69.1



Photoelektronenspektrum von
chemisorbiertem Stickstoff

Abb. 69.2

Aufheizen, und zurück bleibt ein Peak mit einem Maximum zwischen 5 eV und 6 eV, der in Form und energetischer Lage an das sauerstoffinduzierte Niveau erinnert. Wird aus dieser Adsorptionsphase der Sauerstoff nach der oben beschriebenen Art entfernt, sodaß eine dem Auger-Elektronen-Spektrum 63.1 b entsprechende Stickstoffbelegung vorhanden ist, ergibt sich das in Abbildung 69.2 gezeigte Photo-Elektronen-Spektrum. Die von Stickstoffadsorption hervorgerufene Zusatzemission liegt damit bei der gleichen Energie, bei der auch Sauerstoffchemisorption Intensitätserhöhung verursacht, nämlich bei 5,5 eV.

Die von 6 L NO-Adsorption bewirkte Austrittsarbeitserhöhung beträgt 650 ± 50 meV, und die zu der O (2×2)-Struktur gehörende Änderung liegt bei ca. 750 meV. Für Belegungen, die dem komplexen LEED-Bild und der N (2×6)-Struktur entsprechen, wurden keine Austrittspotentialsänderungen festgestellt (< 50 meV).

4.4.4 Diskussion

Aus allen mit den verschiedenen Meßmethoden erhaltenen Ergebnissen muß geschlossen werden, daß bei Raumtemperatur adsorbiertes NO bei kleinen Bedeckungsgraden (Dosis < 2 L) auf der Ni(111)-Fläche dissoziiert. Das Auftreten der (2×2)-Struktur kann dem beim NO-Zerfall entstehenden atomaren Sauerstoff zugeschrieben werden. Der ebenfalls entstehende und anhand der Auger-Elektronen-Spektroskopie nachweisbare Stickstoff adsorbiert in diesem Stadium nicht periodisch und trägt deshalb nur zur Erhöhung des Untergrundes bei. Da Stickstoff- und Sauerstoffatome in gleicher Anzahl auf der Oberfläche vorliegen, folgt unmittelbar, daß sich die O (2×2)-Struktur nicht voll ausbilden kann. Für das Vorhandensein von atomarem Sauerstoff auf der Probe spricht auch das 5,5 eV Niveau, welches nach den

obigen Messungen ebenfalls das von N_{ad} hervorgerufene Chemisorptionsniveau enthält.

Bei hohen NO-Belegungen (>6 L) sind in den Photoelektronen-Spektren der Abbildung 68.1 die beiden Niveaus bei 8,8 eV und 14,6 eV vorhanden, welche in Analogie zum Kohlenmonoxid als das 4σ - bzw. ($5\sigma + 1\pi$)-Orbital des Stickoxids interpretiert werden können und somit der Nachweis für molekular adsorbiertes NO sind. Dies steht in Übereinstimmung mit den thermischen Desorptionen, die nach 6 L NO Adsorption ebenfalls NO-Desorption zeigen.

Als Erläuterung für die Zuordnung der Molekülorbitale zu den nachgewiesenen Peaks sind in der Abbildung 68.1 deren energetische Lagen im gasförmigen NO (Lit. 55) eingezeichnet, wieder unter Berücksichtigung einer 6 eV-Korrektur für die Austrittsarbeit. Da CO und NO das gleiche MO-Gerüst besitzen, ist die Termbezeichnung identisch. Ein Unterschied besteht lediglich in der wegen des ungepaarten $2\pi^*$ -Elektrons auftretenden Term aufspaltung. Unter der Voraussetzung, daß bei Adsorption der Stickstoff dem Metall zugewandt ist, wird nach dem im Zusammenhang mit der CO-Adsorption beschriebenen Donor-Akzeptor-Modell der wesentliche Beitrag zur Chemisorptionsbindung durch Kopplung des 4σ -Orbitals an das Ni-s-Band geliefert (Lit. 25), weshalb dieses Niveau energetisch abgesenkt und der Abstand zu dem 1π - bzw. 5σ -Orbital vergrößert werden sollte. Diese Tendenz wird bestätigt, wenn das arithmetische Mittel der Multipletts als Maß für deren Lage benutzt wird (0,5 eV Verschiebung). Das einfach besetzte $2\pi^*$ -Niveau des Stickoxids fällt nach der Austrittsarbeit-korrektur in den Bereich der d-Band-Emission, deren Intensitätsänderungen noch weitgehend unerklärt sind. Trotzdem ist es wahrscheinlich, daß es sich bei dem 2,5 eV unter der Fermikante nachgewiesenen Peak um Emission aus dem

$2\pi^*$ -Niveau handelt.

In der Abbildung 68.1 sind weiterhin die Ergebnisse einer Rechnung für die NO-Chemisorption auf Nickel (Lit. 56) eingezeichnet. Berechnet wurde ein Ni_5NO -Cluster, bei dem vier Nickelatome die Fläche definierten. Das fünfte befand sich in der Ebene darunter, in einer Achse mit dem NO-Molekül, das mit dem Stickstoffatom auf die Fläche ausgerichtet war. Die nach diesem Modell erhaltene Zusatzemission durch NO-Adsorption liefert gute Übereinstimmung mit dem Experiment und ergibt darüberhinaus auch die oben diskutierte Zuordnung zu den Molekülorbitalen des gasförmigen Stickoxids.

An Pd(111) (Lit. 46) und Pt(100) (Lit. 57) wird nach NO-Adsorption bei ähnlichen Energien wie beim Nickel Zusatzemission gemessen. Die Interpretation ist entsprechend, wobei an Platin das 4σ -Niveau bis zu einer Energie von 15 eV nicht gefunden wird. Da das $5\sigma/1\pi$ -Niveau aber erst bei 9,8 eV nachgewiesen wird, ist das 4σ -Orbital vermutlich auch stärker als 15 eV gebunden.

Bei Raumtemperatur lassen sich die NO-induzierten Niveaus erstmals bei einer Dosis von ca. 2 L erkennen. Da sich aber bei thermischer Desorption erst ab 6 L Exposition NO nachweisen läßt, folgt, daß die Aktivierungsenergie für die Dissoziation mit wachsendem Bedeckungsgrad ansteigt und für NO-Expositionen ≥ 6 L vergleichbar ist mit der Aktivierungsenergie für die Desorption. Im LEED-Bild ist bei ungefähr 5 L der Übergang von der (2×2) - zur $c(2 \times 4)$ -Struktur zu sehen, die aufgrund der UPS-Messungen auf die Anwesenheit von NO auf der Oberfläche zurückgeführt werden muß. Es ergibt sich also, daß der NO-Zerfall nicht vollständig abläuft, sondern durch die Existenz von O_{ad} und N_{ad} verhindert wird. Daß der Sauer-

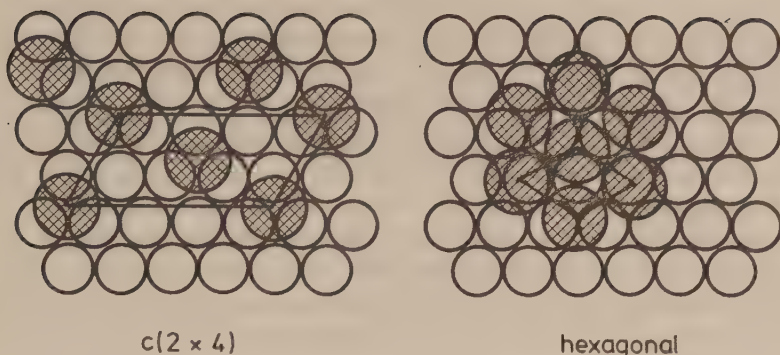


Abb. 73.1 Strukturmodelle für NO-Adsorption

stoff diese Funktion hat, zeigt sich außerdem an den LEED-Beobachtungen und den thermischen Desorptionen nach Sauerstoffvorbelegung: die NO $c(2 \times 4)$ -Struktur entsteht schon, wenn ~ 4 L NO auf einer O (2×2) -Struktur adsorbieren, und im Desorptionsspektrum ist bei einer entsprechenden Belegung ebenfalls NO nachzuweisen. Andererseits ist auf der N (2×6) -Struktur keine zusätzliche Adsorption von NO festgestellt worden. Nach diesen Messungen muß der atomar gebundene Sauerstoff für molekulare NO-Chemisorption als Notwendigkeit betrachtet werden, während der Stickstoff inhibierend auf die Adsorption wirkt. Über die genaue Art der Wechselwirkungen kann keine Angabe gemacht werden.

Die Strukturmodelle für die beiden beobachteten geordneten Adsorptionsphasen von molekularem NO sind in Abbildung 73.1 dargestellt. Die Bedeckungsgrade betragen $\theta = 0,25$ für die $c(2 \times 4)$ -Struktur und $\theta \approx 0,6$ für die vorgeschlagene hexagonal dichteste Packung mit $3,2 \text{ \AA}$ Abstand zwischen nächsten Nachbarn; die letztgenannte Struktur hat keine periodische Beziehung mehr zum Grundgitter, sondern die Anordnung wird durch die abstoßende Wechselwirkung der

NO-Moleküle untereinander bestimmt. Sie wird als inkohärente Struktur bezeichnet. Ihr Bedeckungsgrad ist mit einem relativ hohen Fehler behaftet, weil die Lage der Beugungsreflexe des dazugehörigen LEED-Bildes nur ungenau bestimmbar war. Berücksichtigt werden muß in dem Strukturmodell außerdem die Existenz des Sauerstoffs und Stickstoffs auf der Probe. Beide adsorbierte Atome sind möglicherweise Bestandteil der streuenden $c(2 \times 4)$ -Elementarzelle. In der hexagonalen Anordnung ist die Größe der Elementarzelle nicht ausreichend, um auch diese Atome zu enthalten. Es muß daher vermutet werden, daß die hohe NO-Konzentration N_{ad} und O_{ad} in oder unter die oberste Atomlage verdrängt.

Nach Aufheizen der NO-belegten Probe über NO-Desorptions-temperatur erscheint das "komplexe" LEED-Bild, das wegen seiner Vielzahl an Reflexen nicht analysiert werden konnte. Es muß aus einer geordneten Koadsorptionsphase von O_{ad} und N_{ad} bestehen, da beide Komponenten auf der Oberfläche nachweisbar sind und molekulares NO entweder desorbiert oder dissoziiert ist. Das Photoelektronen-Spektrum dieser Belegung zeigt ein Niveau bei 5,5 eV, das die Zusatzemission beider Komponenten enthält. In den Desorptionsspektren war ausschließlich Stickstoff zu sehen, eine Rekombination $N_{ad} + O_{ad} \longrightarrow NO_{gas}$ fand nicht statt. Der Sauerstoff hat in dieser Koadsorptionsphase sein Verhalten völlig geändert, was schon an der Temperaturabhängigkeit des LEED-Bildes erkannt wird: die "komplexe" Struktur bleibt bis 400°C scharf sichtbar, während die $O(2 \times 2)$ -Struktur bei 200°C nicht mehr zu erkennen ist. Die Oberflächenbeweglichkeit von O_{ad} wird also durch adsorbierten Stickstoff stark eingeschränkt. Darüberhinaus zeigen die Austritts-arbeitsmessungen, daß der Sauerstoff bei Koadsorption mit Stickstoff kein elektrisches Dipolmoment erzeugt, denn sowohl die Stickstoffadsorptionsschicht als auch die Koadsorptionsschicht verursachen keine Austritts-arbeitsänderung.

Schließlich verändert der Sauerstoff auch sein chemisches Verhalten bezüglich der Reaktion mit Wasserstoff aus der Gasphase: während bei einer reinen O_{ad} -Schicht die Wasserbildung unter den vorne beschriebenen Bedingungen spontan abläuft, reagiert der Sauerstoff in der Koadsorptionsphase sehr träge.

Auf der anderen Seite scheint der Stickstoff sein Verhalten nicht zu ändern, da anhand der Desorptionskurven eine konstant bleibende Aktivierungsenergie für die Desorption gemessen wird. Außerdem ist das Temperaturverhalten der $N(2 \times 6)$ -Struktur dem der komplexen Struktur ähnlich, denn beide bleiben bis ca. $400^\circ C$ scharf sichtbar. Da thermische Energien bis zu dieser Temperatur nicht zur Oberflächendiffusion ausreichen, muß die Oberfläche bezüglich der Adsorptionsenergie von Stickstoff eine starke Strukturierung aufweisen, d.h. das N-Atom adsorbiert in einer "tiefen Potentialmulde".

Zur Erklärung des durch N_{ad} hervorgerufenen UPS-Peaks liegen keine theoretischen Behandlungen vor, doch es ist naheliegend, daß er vorwiegend Emission aus den p-Orbitalen des adsorbierten Atoms enthält. Als Plausibilitäts-erklärung für das Zusammenfallen des sauerstoff- und des stickstoffinduzierten Niveaus mag das Mittel aus Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität herangezogen werden:

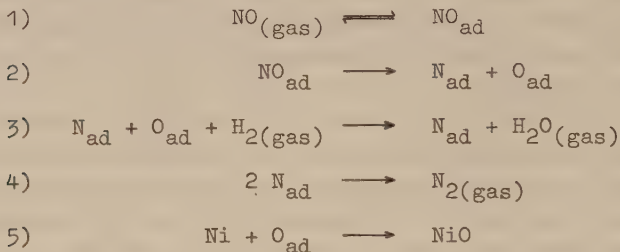
$$O : (I + A)/2 = (13,55 + 1,47)/2 = 7,5 \text{ eV}$$

$$N : (I + A)/2 = (14,48 - 0,32)/2 = 7,1 \text{ eV}$$

Da diese Energiebilanz beim Elektronenübergang im Fall der Chemisorption sicher eine Rolle spielt, wird die gleiche energetische Lage der Peaks verständlich.

Die gesamte im Vorangehenden beschriebene Wechselwirkung

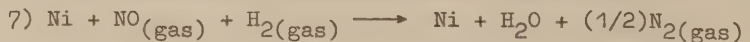
von NO mit der Ni(111)-Fläche kann in chemischen Reaktionsgleichungen wie folgt formuliert werden:



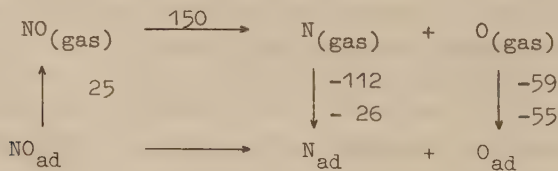
Die fünfte Gleichung ist die notwendige Folge der Ergebnisse, die bei der Sauerstoffadsorption erhalten wurden, und soll darum hier nicht weiter erläutert werden; sie trifft zu, wenn die Oberfläche nicht nach Gleichung 3 reduziert wird, und mit ihrer Hilfe läßt sich die Brutto-Reaktion folgendermaßen schreiben:



Daß diese Reaktion unter realen Bedingungen abläuft, stellt eine schon lange bekannte Tatsache dar. (Lit. 58) Für den Fall der Reduktion mit Wasserstoff hat die Gleichung 7 Gültigkeit:



Abschließend soll aus den bekannten Daten noch die Energiebilanz für die Gleichung 2 aufgestellt werden. Dazu wird der folgende Ersatzprozeß betrachtet:



Die Zahlen neben den Reaktionspfeilen geben die aufzubringende bzw. freiwerdende Energie in kcal/Mol an. Bei der Adsorption der Atome N und O setzt sich die Energie jeweils aus der halben Dissoziationsenergie für das entsprechende Molekül und der halben Adsorptionsenergie zusammen. Die Adsorptionsenergie für Sauerstoff beträgt ~ 110 kcal/Mol (Lit. 59) und die für Stickstoff wird der Aktivierungsenergie für die Desorption gleichgesetzt. Dieser Wert muß etwas zu groß sein, da N_2 unter normalen Bedingungen auf Nickel nicht adsorbiert, und dieser Prozeß damit aktiviert ist. Der aus dem Ersatzprozeß berechnete Energiegewinn von 75 kcal/Mol ist deshalb um die Hälfte der Aktivierungsenergie für die N_2 -Adsorption zu groß.

Untersuchungen bei tiefen Temperaturen brachten bei der NO-Adsorption keine weiteren Erkenntnisse; die Photoelektronen-Spektren und auch die LEED-Bilder zeigten im Temperaturbereich um 200 K die Effekte, welche dem NO-Zerfall zugeschrieben werden. Außerdem war es nicht möglich, den Bedeckungsgrad so weit zu erhöhen, daß die hexagonale Anordnung der NO-Moleküle exakt hätte aufgeklärt werden können.

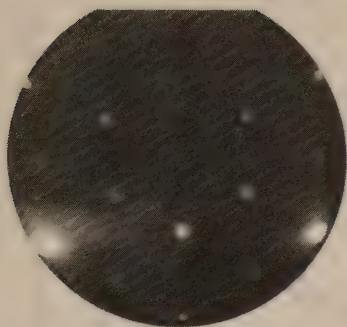
4.5 Adsorption von Wasserstoff

Das System H_2/Ni war schon Gegenstand vieler Untersuchungen, und es existiert daher auch eine Vielzahl von Ergebnissen, welche nicht selten stark voneinander abweichende Aussagen ergeben. Ein Grund hierfür ist wahrscheinlich, daß bei einigen älteren Arbeiten nicht die Oberflächenreinheit erzielt wurde, wie sie für Wasserstoffadsorption nötig ist. Den später beschriebenen Koadsorptionsmessungen kann entnommen werden, welchen Einfluß z.B. schon geringe CO-Verunreinigungen auf das Adsorptionsverhalten des Wasserstoffs haben.

Einen Überblick über die vorhandenen Ergebnisse an den niedrig indizierten Nickelflächen gibt die Arbeit von Christmann et al. (Lit. 65), die jedoch mit Ausnahme einiger thermischer Desorptionen nur Messungen über 300 K beschreibt. Bei den im Folgenden dargestellten Untersuchungen war es möglich, den Kristall bei allen Meßmethoden zu kühlen und damit die Mobilität der Adsorptionsschicht zu erniedrigen sowie den Bedeckungsgrad zu erhöhen.

4.5.1 LEED-Untersuchungen

Bei Temperaturen über 25°C können an der Ni(111)-Fläche keine H_2 -Überstrukturen beobachtet werden. Anhand von LEED-Intensitätsmessungen konnten Christmann et al. (Lit. 65) eine ungeordnete Adsorptionsschicht nachweisen. Wird der Kristall jedoch auf 200 K gekühlt, so zeigt sich nach Zugabe von 1,8 L Wasserstoff eine deutliche (2×2) -Struktur (Abbildung 79.1), deren Reflexe sogar schärfer ausgeprägt sind als die des Grundgitters. Bei weiterer Wasserstoffzugabe verschwindet die Überstruktur wieder und bis zur Maximalbedeckung, welche bei etwa 10 L erreicht ist, taucht keine neue Struktur mehr auf. Der Bereich, in



H (1 × 2)-Struktur

$$E_p = 52 \text{ eV}$$

Abb. 79.1

dem die Überstruktur beobachtet werden kann, ist relativ scharf begrenzt: er reicht von ca. 1,5 L bis 2,2 L. Bertolini und Dalmay-Imelik (Lit. 66) haben Messungen bei -10 °C durchgeführt und fanden ebenfalls bei H₂-Adsorption an Ni(111) das Auftauchen und Verschwinden einer (2 × 2)-Struktur.

Durch Erwärmen des Kristalles ist es möglich, von einer H₂-Maximalbelegung gerade so viel zu desorbieren, daß bei erneutem Einkühlen die (2 × 2)-Überstruktur wieder beobachtet werden kann. Die Zusatzreflexe selbst werden mit zunehmender Temperatur diffuser, bis sie schließlich bei Raumtemperatur vollständig verschwinden.

4.5.2 Thermische Desorption

Die in der Abbildung 80.1 dargestellten Kurven zeigen die Wasserstoffdesorptionen in Abhängigkeit von der adsorbierten Menge. Man entnimmt ihnen die Existenz von zwei Bindungszuständen, von denen der schwächer gebundene erst dann auftritt, wenn der andere schon voll aufgefüllt ist. Dies ist jedoch kein besonderes Verhalten der (111)-Fläche, sondern wird unter anderem auch für polykristalline Filme

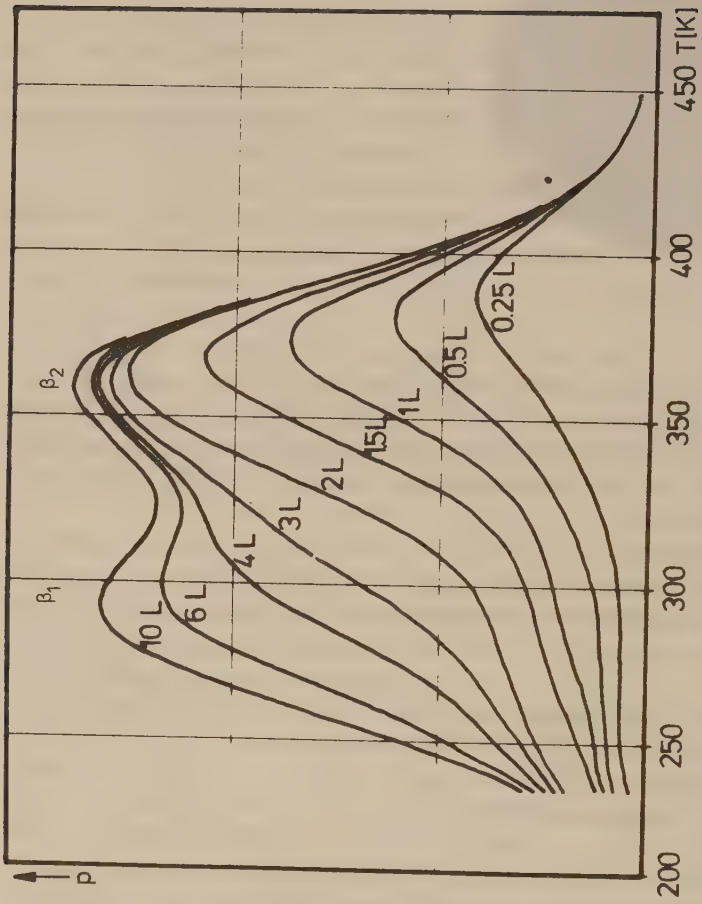


Abb. 80.1 Wasserstoff-Desorptionsspektren

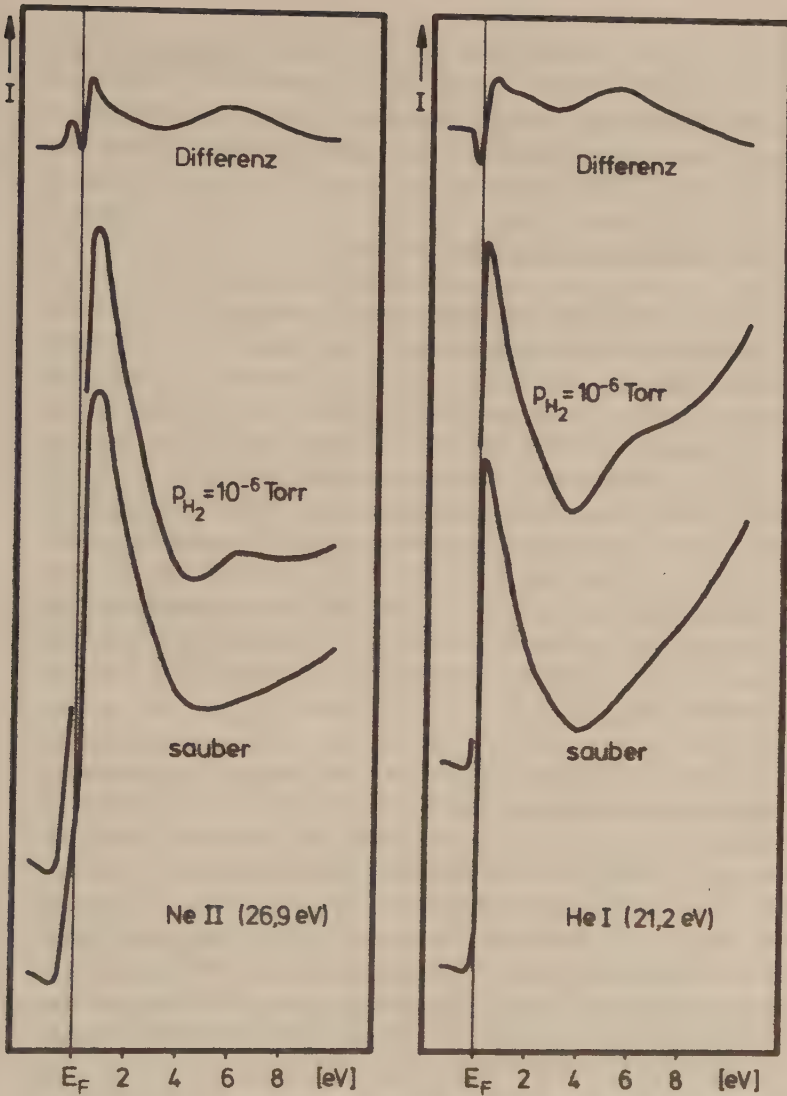


Abb. 81.1 Photoelektronenspektren der mit Wasserstoff belegten Probe bei Anregung durch die HeI- bzw. die NeII-Linie

gefunden (Lit. 65, 67, 68, 69, 70). Konventionsgemäß werden die beiden Desorptionsmaxima den atomaren Chemisorptionszuständen β_1 und β_2 zugeordnet. Die hier vorliegenden Desorptionen wurden mit Aufheizgeschwindigkeiten von ca. 6 K/sec aufgenommen.

4.5.3 Photoelektronen-Spektroskopie

Die Photoelektronen-Spektren nach Wasserstoffadsorption bei Raumtemperatur sind in der Abbildung 81.1 im Vergleich zu den Spektren der sauberen Fläche dargestellt. Zur Anregung dienten in diesem Fall die HeI- und die NeII-Linie, da die sonst optimale HeII-Linie, außer einer minimalen Intensitätsänderung direkt an der Fermikante, bei Wasserstoffadsorption keine signifikanten Effekte zeigte. Genauso verhielten sich die Spektren bei Anregung mit der NeI-Linie, sodaß für das H_2/Ni System offensichtlich ein Energiebereich existiert, in dem die Anregungswahrscheinlichkeit für die durch Chemisorption hervorgerufenen Elektronenniveaus erheblich größer ist als außerhalb dieses Intervalles.

Die Spektren zeigen, wie bei der Adsorption der anderen Gase auch, eine Emissionsabnahme direkt an der Fermikante, aber eine in Relation zu dieser Abnahme deutlicher ausgeprägte Zunahme der Emission im Bereich von 0,5 eV bis 3 eV unter dem Ferminiveau. Ungefähr 5,5 eV unter der Fermikante liegt ein weiteres Niveau, das durch Wasserstoffadsorption hervorgerufen wird. Einkühlen des Kristalles vergrößerte die beschriebenen Effekte nur unwesentlich und bringt daher bei dieser Meßmethode keine zusätzliche Information.

4.5.4 Diskussion

Vergleicht man die Bindungsenergie des zweiatomigen NiH-Moleküls $E_b = 61$ kcal/Mol (Lit. 71) mit der aus Adsorptionsisothermen bestimmten Adsorptionsenergie $E_{ad} \approx 22$ kcal/Mol (Lit. 65), was einer H-Nickel Bindungsenergie von 63 kcal/Mol entspricht, so läßt dies den Schluß zu, daß der chemisorbierte Wasserstoff ebenso gebunden vorliegt. Rechnungen von Fassaert et al. (Lit. 72) nach der Extended-Hückel-Methode ergaben tatsächlich den energetisch günstigsten Platz direkt über einem Ni-Atom, wobei ein großer Teil der Wechselwirkung mit den 3d-Elektronen des Nickels verursacht wird. Deuss und v.d. Avoird (Lit. 73) konnten weiterhin zeigen, daß bei diesem Adsorptionsmodell für die Wasserstoffdissoziation keine Aktivierungsenergie erforderlich ist.

Nach neueren CNDO-Clusterrechnungen von Blyholder (Lit. 74) ergeben jedoch Brückenplätze oder Plätze zwischen drei Ni-Atomen die höchsten Adsorptionsenergien, und darüberhinaus spielen die d-Elektronen eine untergeordnete Rolle. Der wesentliche Teil der Energie wird von den s- bzw. p-Elektronen geliefert, was die Chemisorptionsbindung in diesem Fall erheblich von der oben beschriebenen unterscheidet. Ähnliche Ergebnisse liefern auch die von Doyen (Lit. 25) nach dem Anderson-Modell durchgeführten Rechnungen, nach denen ebenfalls die Brückenplätze energetisch am günstigsten sind. Bei diesem Modell entsteht fast die gesamte Bindungsenergie durch die Kopplung des H 1s-Orbitals an das s-Band des Nickels, d.h. die Adsorptionsbindung ist völlig anderer Natur als die chemische Bindung des zweiatomigen Moleküls NiH. Die Übereinstimmung der beiden NiH-Bindungsenergien wäre demnach rein zufällig. Wie später bei der Aufstellung des Strukturmodells begründet wird, scheinen die Brückenplätze die einzigen zu sein,

welche das Adsorptionsverhalten richtig beschreiben, was in Übereinstimmung mit den beiden letzten Rechnungen steht.

Von den experimentell erhaltenen Daten sollen zunächst die in den Photoelektronen-Spektren nachgewiesenen Chemisorptionsniveaus anhand der vorhandenen theoretischen Arbeiten erläutert werden. Die gleichen Niveaus werden, wenn auch bei leicht verschobenen Energien, ebenfalls an Wolfram (Lit. 75) und Palladium (Lit. 76, 46) beobachtet. Über die Art der Bindung und die Interpretation der gefundenen Wasserstoffniveaus gibt es zahlreiche Vorstellungen, welche aber in einem Punkt übereinstimmen: das bei $-5,5$ eV liegende Chemisorptionsniveau besteht überwiegend aus $1s$ -Orbitalanteilen des Wasserstoffs. Für die andere im Spektrum nachweisbare Intensitätsverstärkung existieren stark voneinander abweichende Erklärungen.

Die ersten Rechnungen zur Chemisorption des Wasserstoffs wurden von Newns (Lit. 77) mithilfe des Anderson-Modells durchgeführt. Im Fall schwacher Adatom-Metall-Kopplung ist nach dieser Theorie ein lokalisiertes Orbital zu erwarten, welches das nur leicht energetisch verschobene $1s$ -Orbital des Wasserstoffs darstellt. Für starke Kopplung sagt das Modell zwei Niveaus voraus, nämlich ein bindendes und ein antibindendes Molekülorbital. Hierbei handelt es sich wieder um lokalisierte MO's, welche durch Kopplung des H $1s$ -Orbitals an ein Metall-Atomorbital gebildet werden. Ein schwacher Punkt dieser Rechnungen besteht aber darin, daß von vornherein nur die Wechselwirkung des H $1s$ -Elektrons mit den d -Elektronen des Metalls berücksichtigt wird. Trotzdem ist diese Beschreibung der Wasserstoffchemisorption in der Lage, neben der qualitativen Erklärung der beiden Niveaus auch deren Lage festzulegen, wie Rechnungen für Wolframeinkristalloberflächen

zeigen (Lit. 78, 79).

Eine andere Interpretation wird von Doyen (Lit.25) geliefert, in dessen Rechnungen für das System H_2/Ni zusätzlich das s-Band des Metalls und das 2s- bzw. 2p-Niveau des Wasserstoffs berücksichtigt werden. Durch die Kopplung des 2p-Orbitals an das 3d-Band des Nickels entsteht nach diesem Modell ca. 0,5 eV unter der Fermikante ein Niveau, d.h. das 1s-Elektron des Wasserstoffs ist an der Erzeugung dieses Peaks nicht beteiligt. Darüberhinaus entsteht das Niveau bei -5,5 eV im Gegensatz zum News-Modell nicht durch Kopplung des H 1s-Orbitals an das d-Band; vielmehr sagt dieses Modell ein Niveau bei ca. -7eV voraus, das durch Kopplung des H 1s-Orbitals an das Ni 4s-Band entsteht.

Weitere Modelle zur Wasserstoffchemisorption werden noch von Grimley (Lit. 80) und von Schrieffer und Gomer (Lit. 81) angegeben. Ihre Arbeiten gehen von der Annahme aus, daß ein Oberflächenmolekül vorliegt; d.h. das Atom wird durch lokalisierte Bindungen auf der Oberfläche chemisorbiert. Nach Grimley's Überlegungen für die W(100)-Fläche tragen nur Orbitale der beiden nächsten Nachbarn des H-Atoms zur Bindung bei, und zwar die d-Orbitale, welche auf den Adsorptionsplatz ausgerichtet sind. Dies hat zur Folge, daß wieder ein bindendes und ein antibindendes Molekülorbital entsteht, wobei aber Elektronen mit verschiedenem Spin auch verschiedene Orbitale einnehmen. Die beiden Grundzustände sollen innerhalb des besetzten d-Bandes auftreten, während die beiden anderen Niveaus oberhalb der Fermikante liegen.

Schrieffer und Gomer versuchen die Chemisorptionsbindung nach dem Heitler-London-Bild zu beschreiben. Nach ihrer Modellvorstellung muß zunächst in der Nähe der Oberfläche

ein Elektron mit ungepaartem Spin erzeugt werden, welches dann mit dem H 1s-Elektron eine kovalente Bindung bilden soll, ähnlich wie in einem zweiatomigen Molekül. Nur wenn diese Bindungsenergie größer ist als die Anregungsenergie für das Metallelektron, ist Adsorption möglich. Zu den beiden letzteren Modellen liegen keine Zahlenrechnungen vor, sodaß man sie nicht direkt mit dem Experiment vergleichen kann; trotzdem bieten auch sie eine Erklärung für das Chemisorptionsniveau bei -5,5 eV an.

Welches der angeführten Modelle die Realität am besten beschreibt, kann anhand der durchgeführten Messungen noch nicht geklärt werden. Die Experimente bieten keine Möglichkeit, auf die Natur der Orbitale zu schließen, aus denen die Photoelektronen ausgelöst werden.

Im Folgenden sollen Aussagen über den Bedeckungsgrad mit Wasserstoff und über die Art der Adsorptionsplätze gewonnen werden. Rinne (Lit. 70) konnte anhand der Messung absoluter Adsorptionsisothermen zeigen, daß der maximale Bedeckungsgrad der Ni(111)-Fläche $\theta = 1$ beträgt. Der gleiche Bedeckungsgrad wird für das System $H_2/Pd(111)$ (Lit. 82) angegeben, für das LEED-Intensitätsmessungen eine (1×1) -Überstruktur ergeben. An der Pt(111)-Fläche (Lit. 83) kann wegen der geringen Adsorptionsenergie nur $\theta \approx 0,8$ erreicht werden, aber auch hier ist bei hinreichend tiefen Temperaturen der Bedeckungsgrad $\theta \approx 1$ zu erwarten. Da außerdem bei Adsorption von Wasserstoff an polykristallinen Nickelfilmen ein Ni/H-Verhältnis von ungefähr 1 gemessen wird (Lit. 68), soll der maximale Bedeckungsgrad $\theta = 1$ auch für die vorliegenden Messungen angenommen werden. Diese Annahme wird unterstützt durch einen Vergleich der abgebildeten Desorptionskurven mit den von Völter und Procop (Lit. 68) gemessenen: auch bei einer Adsorptionstemperatur von 100 K weicht die Form der

Desorptionskurven nur unwesentlich von den hier vorliegenden ab, d.h. der Bedeckungsgrad kann durch Temperaturerniedrigung nicht mehr vergrößert werden.

Die Auswertung der Fläche unter den Desorptionskurven ergibt bei voller Belegung gleiche Teilchenzahlen für den β_1 - und den β_2 -Peak, woraus für den β_2 -Zustand der Bedeckungsgrad $\theta = 1/2$ folgt. Die gleiche Bedeckung muß jetzt auch der geordneten Überstruktur zugeschrieben werden, denn die hierzu benötigte Dosis von ~ 2 L ist ebenfalls zum Auffüllen des β_2 -Peaks erforderlich. Der Wasserstoff bildet demnach eine $c(2 \times 2)$ - oder, in einer anderen Basis beschrieben, eine (1×2) -Struktur. Daß diese Struktur bei Raumtemperatur nicht beobachtet werden kann, obwohl der Bedeckungsgrad $\theta = 1/2$ erreicht wird (Lit. 65, 70), muß auf eine große Beweglichkeit der H-Atome zurückgeführt werden. Ein solcher Vorgang ist durchaus wahrscheinlich, denn die maximale Schwankung der Adsorptionsenergie von verschiedenen Plätzen beträgt nur ca. 3 kcal/Mol (Lit. 25).

Bei Wasserstoffadsorption an einer Pt(111)-Fläche beobachteten Weinberg und Merrill (Lit. 84) im Anfangsstadium der Adsorption ebenfalls eine (1×2) -Struktur, welche sie einem molekularen Vorläuferzustand zuordnen. Als Begründung hierfür wählen sie vorwiegend Geometrieargumente. Für Nickel kann jedoch ein solcher Vorläufer ausgeschlossen werden, da sich die (1×2) -Struktur als stabil erweist; außerdem müßten die UPS-Spektren beim Übergang von einem molekularen zu einem atomaren Zustand charakteristische Änderungen zeigen, was aber nicht der Fall ist.

Die Richtigkeit der oben begründeten (1×2) -Struktur erwächst aus der Voraussetzung des maximalen Bedeckungsgrades $\theta = 1$. Läßt man diese Annahme fallen, so ergibt sich eine zweite Möglichkeit, den Bedeckungsgrad zu

eichen, indem man die aus Isothermen ermittelte Stufe in der Adsorptionsenergie bei $\Theta = 1/4$ (Lit. 65, 70) dem Auftreten des β_1 -Zustandes zuordnet. Auf diese Weise erhält man für den β_2 -Zustand und damit auch für die Überstruktur den Bedeckungsgrad $\Theta = 1/4$. Zwanglos läßt sich dann das LEED-Bild durch eine (2×2) -Anordnung erklären, und man erhält eine erfreuliche Übereinstimmung mit den zitierten Arbeiten. Bei den späteren Koadsorptionsmessungen CO/H_2 führt dieses Modell jedoch zu Widersprüchen, weshalb es im weiteren nicht mehr berücksichtigt werden soll.

Als Grund für das Vorhandensein der Stufe bei $\Theta = 1/4$ in den isosteren Adsorptionswärmen, die im Falle thermischer Desorption nicht beobachtet wird, kann angeführt werden, daß die Messungen in einem höheren Temperaturbereich durchgeführt wurden. Da bei diesen Temperaturen im LEED-Bild keine Zusatzreflexe erkennbar sind, müssen die Teilchen starke Bewegungen ausführen; damit haben sie statistisch gesehen kleinere Abstände voneinander, und Wechselwirkungen können sich schon bei niedrigeren Bedeckungsgraden bemerkbar machen.

Vermutlich handelt es sich um eine indirekte Wechselwirkung, das bedeutet, sie wird durch das Metall übertragen. Benutzt man nämlich den Bohrschen Radius $a_0 \approx 0,5 \text{ \AA}$ als Maß für die Größe eines H-Atoms, so muß im Falle der (1×2) -Anordnung die Kraft um die zehnmal größere Distanz übertragen werden, was durch eine direkte H-H-Wechselwirkung kaum erklärt werden kann.

Eine weitere erstaunliche Tatsache ist die Existenz eines sehr scharfen Bereiches, in dem die Zusatzreflexe im LEED-Bild beobachtet werden. Anhand der Desorptionskurven können die Dosisangaben in die relativen Bedeckungen umgerechnet

werden, und man erhält für das erste Auftauchen der Struktur $\Theta = 0,43$. Als obere Grenze für das Verschwinden errechnet sich aus der $3L$ -Desorptionskurve der Bedeckungsgrad zu $\Theta = 0,57$. Da die (1×2) -Reflexe in diesem Intervall nur ihre Intensität ändern, nicht aber ihre Schärfe, muß der Ordnungszustand plötzlich bei $\Theta = 0,5$ eintreten und ebenso schnell wieder aufgehoben werden. Als Grund hierfür kann die Beweglichkeit der H-Atome auf der Fläche angesehen werden, welche ein flüssigkeitsähnliches Verhalten der Adsorptionsphase hervorrufen kann. In Abhängigkeit von der Dichte der H-Atome ist dann bei niedrigen Bedeckungen die β_2 -Phase und bei hohen Bedeckungen die β_1 -Phase vorhanden; den Übergang stellt hierbei eine durch indirekte Wechselwirkungen stabilisierte und geordnete Phase dar.

Eine zweite Möglichkeit die Struktur zu erklären, ist die Annahme fester Adsorptionsplätze und abstoßender Wechselwirkung. Wie in dem Strukturmodell der Abbildung 90.1 dargestellt ist, kann eine Abstoßung zwischen Teilchen auf direkt benachbarten Adsorptionsplätzen zur Ausbildung einer (2×2) -Struktur führen. Ab $\Theta = 0,25$ müssen dann energetisch ungünstigere Plätze besetzt werden, was experimentell durch eine sprunghafte Abnahme der Adsorptionsenergie gefunden wird (Lit. 65, 70). Da die H-Atome wieder Plätze mit maximaler Entfernung zu den nächsten Nachbarn bevorzugen, wird ein Übergang von der (2×2) -Struktur in eine $c(2 \times 2)$ - bzw. (1×2) -Anordnung stattfinden. Um das Modell mit der Abstoßung konsequent fortzusetzen, müssen zwischen $\Theta = 0,5$ und $\Theta = 0,75$ die Plätze mit vier und dann diejenigen mit sechs nächsten Nachbarn aufgefüllt werden, was bei den entsprechenden Bedeckungsgraden wieder sprunghafte Änderungen der Adsorptionsenergie zur Folge hätte; experimentell wird dieses Verhalten jedoch nicht bestätigt. Darüberhinaus ergeben die Teilchenanordnungen

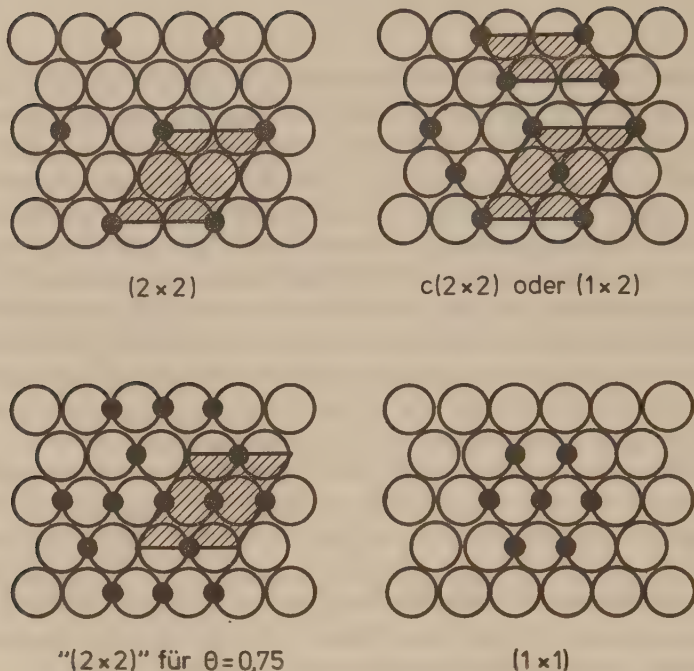


Abb. 901

Strukturmodelle für H_2 -Adsorption bei
Annahme fester Adsorptionsplätze

von $\theta = 0,25$ bis $\theta = 0,75$ alle das gleiche LEED-Bild mit den halbzahlgigen Zusatzreflexen, und erst für höhere Bedeckungen kann die (1×1) -Struktur auftreten. Dies stellt einen weiteren Widerspruch zum Experiment dar, wonach die geordnete Phase nur in der Umgebung von $\theta = 0,5$ zu beobachten ist. Von den beiden vorgeschlagenen Modellen scheint also die bewegliche Phase die Adsorption besser zu beschreiben.

Die Existenz einer (1×2) -Struktur erscheint auf der

(111)-Fläche etwas unverständlich, da eine Richtung der Oberfläche gegenüber der anderen bevorzugt ist, indem sie die einfache Grundgitterperiodizität zuläßt. Doch gerade dies mag als Grund dafür herangezogen werden, den H-Atomen die Brückenadsorptionsplätze zuzuschreiben, wie es in der Abbildung 90.1 dargestellt ist: ein H-Atom "blockiert" zwei Ni-Atome, was zwingend auf eine (1×2) -Anordnung führt. Die Plätze über einem Ni-Atom oder zwischen dreien können diese Auszeichnung einer Richtung nicht erklären und werden daher ausgeschlossen.

Abschließend soll noch die Adsorptionsenergie aus den thermischen Desorptionsspektren berechnet werden. Unter Zuhilfenahme des Frequenzfaktors $\nu = 8 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Teilchen sec}$ (Lit. 65) und des maximalen Bedeckungsgrades $\theta = 1$ ergibt sich für den β_2 -Zustand eine Adsorptionsenergie von 24 kcal/Mol, welche um 2 kcal/Mol größer ist als die aus Adsorptionsisothermen bestimmte (Lit. 65). Der β_1 -Zustand ist 2 - 3 kcal/Mol schwächer gebunden.

4.6 Koadsorption von Wasserstoff und Kohlenmonoxid

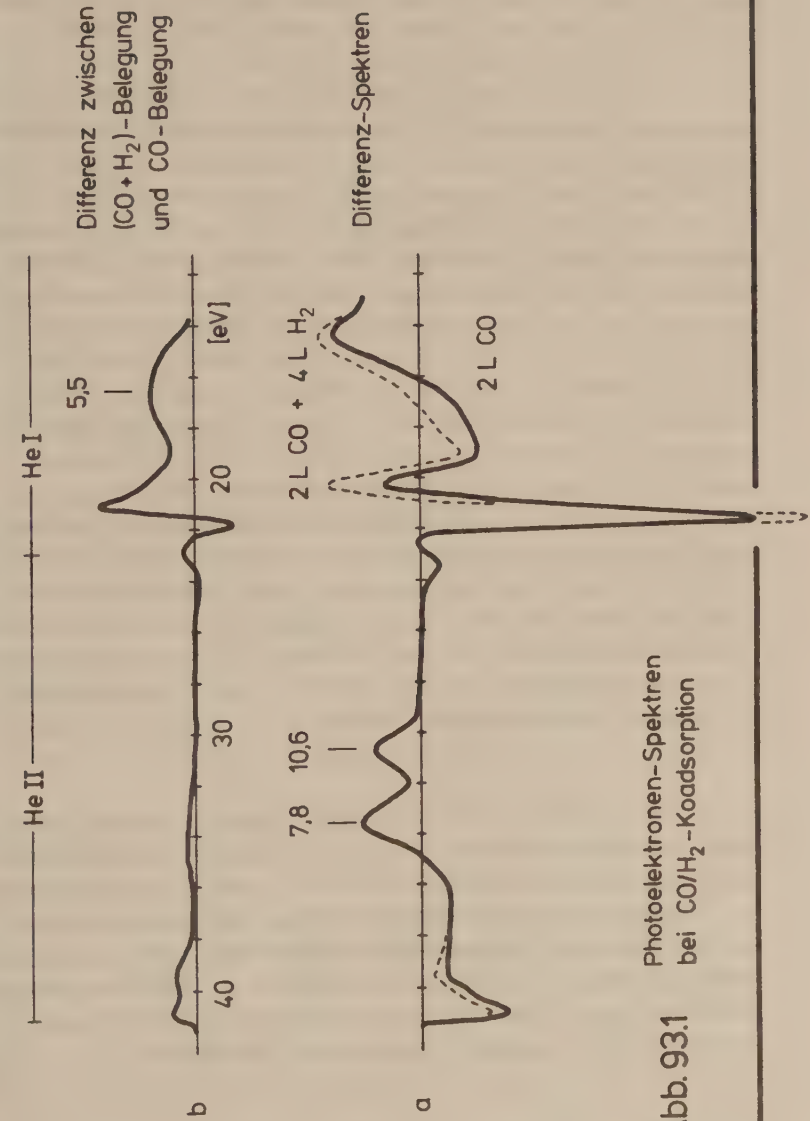
In Hinsicht auf die katalytische Wirkung von Nickel bei der Reaktion



wurde die Koadsorption von CO und H₂ an der Ni(111)-Fläche untersucht. Zu diesem Gebiet existieren nur wenige Daten, und es ist bis heute ungeklärt, wie die Adsorptionskomplexe aussehen, welche bei der Reaktion unter realen Bedingungen notwendig auftreten müssen. Die bisher vorhandenen Ergebnisse wurden mithilfe von Austrittsarbeitsänderungen und thermischen Desorptionen gewonnen. Als zusätzliche Meßmethoden wurden in der vorliegenden Arbeit die Photoelektronen-Spektroskopie und die LEED-Beobachtungen hinzugezogen, da die reinen Komponenten des Koadsorptionsystems hierbei für die charakteristische Änderungen hervorrufen. Allerdings existieren bei der Photoelektronen-Spektroskopie von vornherein einige Schwierigkeiten, denn die für CO-Nachweis günstige HeI-Linie zeigt für Wasserstoff nur sehr geringe Effekte, und beim Arbeiten mit der HeI-Linie liegen die CO-Niveaus schon im Bereich der stark ansteigenden Sekundärelektronen-Emission, sodaß nur noch das niederenergetische Niveau deutlich gesehen werden kann. Außerdem wird durch Adsorption das Sekundärelektronen-Spektrum im allgemeinen verändert, was die Aussagekraft von Differenzspektren für Energien $E < 15 \text{ eV}$ einschränkt.

4.6.1 Photoelektronen-Spektroskopie

Aus den oben erwähnten Gründen ist es erforderlich, die Spektren mit Anregung durch beide He-Linien aufzunehmen, damit man bei Koadsorption die charakteristischen Energieniveaus der Einzelkomponenten nachweisen kann. Experimentell ist das am einfachsten, wenn die anregenden Linien



Photoelektronen-Spektren
bei CO/H₂-Koadsorption

Abb. 93.1

ungefähr gleiche Intensität besitzen (bei diesen Messungen: $I_{\text{HeII}}/I_{\text{HeI}} \approx 1/2$). In diesem Fall genügt ein Spektrum von 42 eV bis 12 eV zum Erhalt der notwendigen Informationen.

Zur Herstellung der auf Seite 93 abgebildeten Photoelektronen-Spektren wurde die Fläche zunächst mit 2 L Kohlenmonoxid belegt. In Teil a ist die Differenz zum sauberen Kristall als durchgezogene Linie dargestellt; im Bereich der HeII-Anregung sind deutlich die beiden charakteristischen CO-Niveaus zu erkennen. Nach Zugabe von 4 L Wasserstoff ist in dem Originalspektrum kaum eine Änderung zu erkennen, da die durch H_2 verursachten Effekte im Vergleich zum CO gering sind. Dies bezieht sich besonders auf die Intensitätsänderung an der Fermikante. Etwas deutlicher werden die Intensitätsänderungen, wenn man wieder die Differenz zu der sauberen Fläche bildet. Die Änderungen gegenüber der nur mit CO belegten Fläche sind im Teil a der Abbildung 93.1 gestrichelt eingezeichnet, und man sieht bei HeII-Anregung geringfügige Intensitätserhöhung in der Nähe des Fermi-niveaus. Die energetische Lage, die Größe und auch die Form der CO-Peaks ändert sich nicht. Wie zu erwarten, ist die durch Wasserstoff erzeugte Emissionsänderung im Bereich der Fermikante bei Anregung mit HeI deutlicher ausgeprägt, jedoch zur Auswertung stören die von CO hervorgerufenen Effekte.

Es ist daher vorteilhaft, die Differenz des Originalspektrums bei Koadsorption mit dem Spektrum bei CO-Belegung zu bilden, wie es im Teil b der Abbildung 93.1 dargestellt ist. Diesem Differenzspektrum entnimmt man zweifelsfrei die für Wasserstoffadsorption charakteristischen Intensitätsänderungen, welche wieder nur mit der HeI-Linie nachgewiesen werden können. Für den Bereich der Anregung mit HeII ergibt sich eine relativ exakte Nulllinie.

Die abgebildeten Spektren sind repräsentativ für den ganzen Bereich der relativen Konzentrationen beider adsorbierter Spezies, denn die Effekte, welche die Einzelkomponenten kennzeichnen, sind zu deren Konzentration auf der Oberfläche proportional. Weiterhin konnte gezeigt werden, daß die Reihenfolge der Adsorption auf die Photoelektronen-Spektren keinen Einfluß hatte. Die Wahl des CO/H_2 -Verhältnisses bei den beschriebenen Messungen wurde nicht willkürlich getroffen, sondern ergab sich aus den später beschriebenen LEED-Beobachtungen. Ferner ist zu ergänzen, daß der Kristall bei der Adsorption und auch während der Aufnahme der Spektren auf ca. 200 K gekühlt war, um die Desorption des Wasserstoffs zu verhindern.

4.6.2 Thermische Desorption

Die anschließend beschriebenen H_2 -Desorptionen bei Raumtemperatur wurden mit Aufheizgeschwindigkeiten von ~ 12 K/sec aufgenommen, wobei zur Temperaturmessung ein Pt/PtRh-Thermoelement benutzt wurde. Deshalb unterscheiden sie sich in ihrer Form von den früheren Wasserstoff-Desorptionen, bei denen Aufheizraten von 6 K/sec und ein Chromel-Alumel-Thermoelement benutzt wurden. Bei den später beschriebenen Messungen mit der gekühlten Fläche gelten diese Bedingungen aber wieder.

Die H_2 -Desorptionskurven für $T > 300$ K zeigen nur das Vorhandensein des β_2 -Peaks, dessen Verhalten in Abhängigkeit von der CO-Vorbelegung in Abbildung 96.1 dargestellt ist. Zur Aufnahme der Spektren wurde der Kristall mit der jeweiligen CO-Dosis vorbelegt und anschließend 20 sec einem Wasserstoffdruck $p = 10^{-6}$ Torr ausgesetzt. Man kann der Darstellung eine kontinuierliche Abnahme der desorbierenden Menge entnehmen; zusätzlich zeigt sich noch eine leichte Verschiebung des Peak-Maximums zu niedrigerer Temperatur,

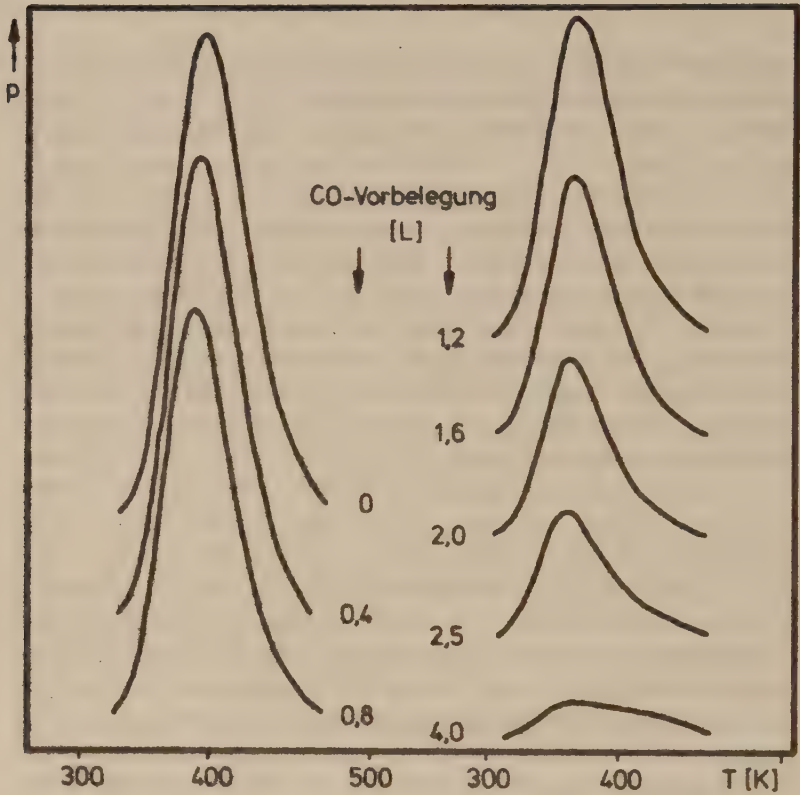


Abb. 96.1 H_2 -Desorption bei CO-Vorbelegung
(Belegung bei 300 K)

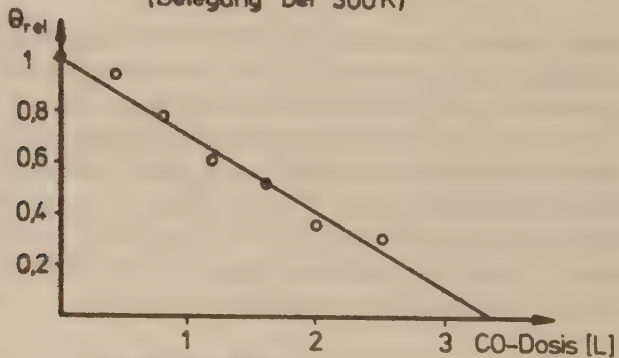


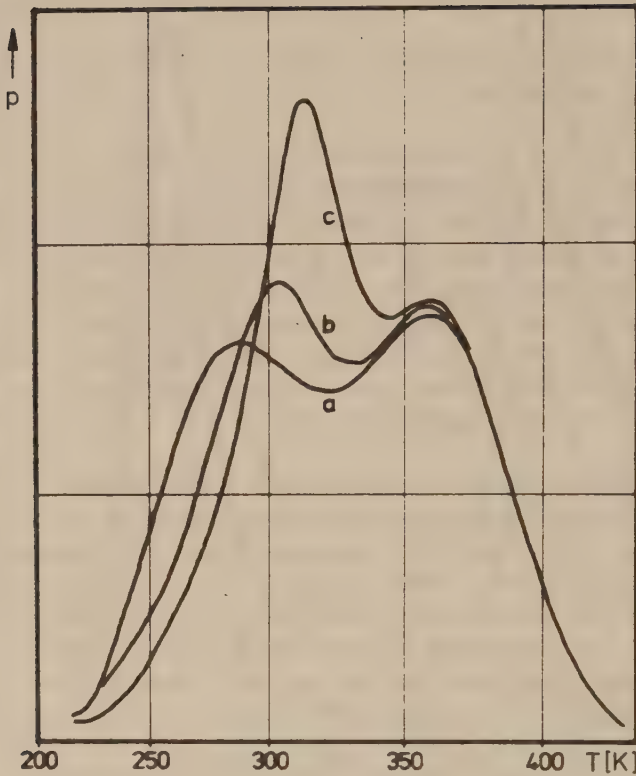
Abb. 96.2 Abhängigkeit der H_2 -Bedeckung von der
CO-Vorbelegung

welche die Adsorptionsenergie jedoch nur um weniger als 1 kcal/Mol erniedrigt.

Trägt man die Fläche unter den Desorptionskurven, die zu der Teilchenzahl proportional ist, gegen die CO-Vorbelegung auf, erhält man den in der Abbildung 96.2 dargestellten linearen Abfall der H_2 -Bedeckung mit zunehmender CO-Belegung. Bei Raumtemperatur ist demnach bezüglich der Wasserstoffadsorption eine vollständige "Vergiftung" der Oberfläche mit CO möglich. Umgekehrt kann der Wasserstoff aber nicht die CO-Adsorption verhindern, sondern er wird restlos von der Oberfläche verdrängt.

Bei gekühltem Kristall verliert das CO jedoch seine dominierende Rolle, wie man es den entsprechenden Desorptionskurven (Abbildung 98.1) entnehmen kann. Ausgangspunkt war jeweils eine bei ~ 200 K mit 10 L Wasserstoff belegte Fläche, die anschließend einer CO-Dosis ausgesetzt wurde. 10 L H_2 bedeutet nach dem im Kapitel " H_2 -Adsorption" Gesagten ungefähr eine Monoschicht. Im Gegensatz zu der Adsorption bei Raumtemperatur ändert der β_2 -Peak seine Lage überhaupt nicht, sondern es ist nur eine Maximumverschiebung des β_1 -Peaks vorhanden, und zwar zu höherer Bindungsenergie. Die maximale Temperaturdifferenz beträgt ca. 30 K, woraus sich eine Änderung der Bindungsenergie von ungefähr 2 kcal/Mol errechnet. Während der β_2 -Peak außer seiner Lage auch seine Form nicht ändert, wird der β_1 -Desorptionspeak mit zunehmender CO-Dosis schärfer und damit auch höher. Die maximale CO-Menge, die auf der vollständig mit H_2 belegten Fläche adsorbieren kann, läßt sich durch Desorption zu $\theta < 0,2$ abschätzen.

Wird die Fläche nur mit 1,8 L Wasserstoff belegt, was der scharfen $H(1 \times 2)$ -Struktur und damit $\theta = 0,5$ entspricht, so liefern die Desorptionskurven das in der



- a) 10 L H_2
- b) 10 L $H_2 + 0,25$ L CO
- c) 10 L $H_2 + 6$ L CO

Abb.98.1 H_2 -Desorptionen bei CO/ H_2 -Koadsorption

Abbildung 99.1 dargestellte Ergebnis. Mit zunehmender CO-Teilchenzahl wird der β_2 -Peak ab- und der β_1 -Peak aufgebaut, wobei letzterer - wie bei der vollständigen H_2 -Belegung - infolge der Koadsorption wieder zu höherer Bindungsenergie verschoben ist.

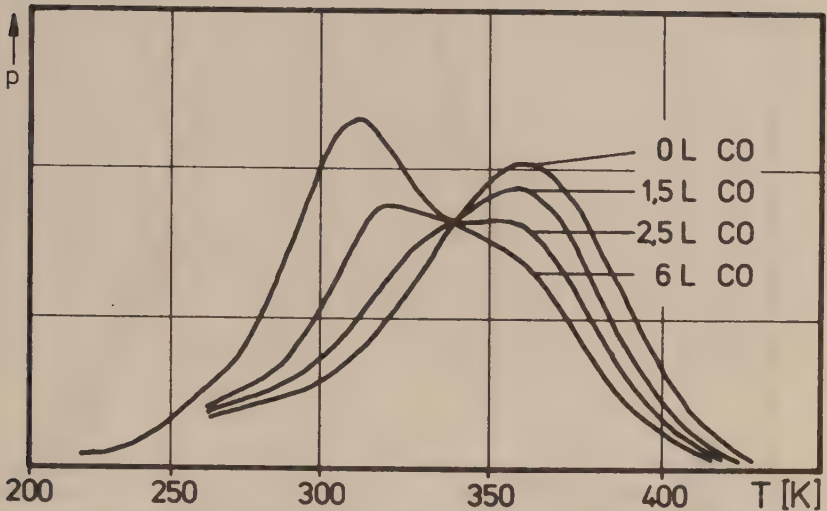


Abb. 99.1 H_2 -Desorptionsspektren nach 1,8 L H_2 -Vorbelegung und anschließender CO-Zugabe

Verfolgt man die CO-Desorption aus den Koadsorptionsphasen bei mittleren Bedeckungen, so haben die Desorptionspeaks fast die gleiche Größe wie nach Adsorption auf dem reinen Kristall; d.h. der Haftkoeffizient hat sich nur geringfügig geändert. Umgekehrt aber hat die Vorbelegung mit CO einen starken Einfluß auf den Haftkoeffizienten des Wasserstoffs, wie anhand der Abbildung 100.1 deutlich wird. Schon 0,5 L CO reichen aus, um die Haftwahrscheinlichkeit so weit herabzusetzen, daß 10 L Wasserstoff ungefähr eine halbe Monoschicht erzeugen.

Auch bei CO-Vorbelegung wird zuerst der β_2 -Zustand gefüllt und erst anschließend der verschobene β_1 -Peak. Bei vollständiger CO-Belegung ist keine Wasserstoffadsorption mehr möglich, in Übereinstimmung mit den Messungen bei Raumtemperatur. Für Zusammensetzungen der Koadsorptionsphase,

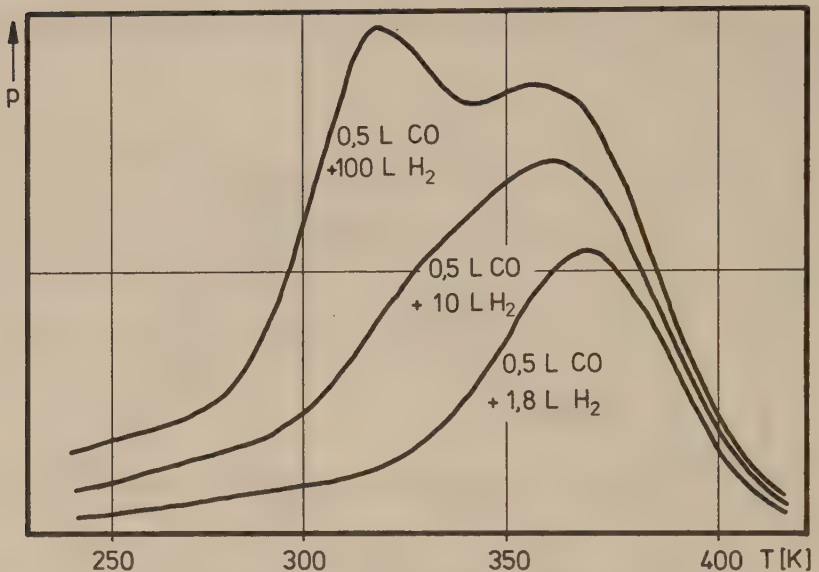


Abb.100.1 H₂-Desorptionen bei CO/H₂-Koadsorption

welche nur sehr wenig Wasserstoff bei sonst vollständiger CO-Belegung enthalten (0,5 L H₂ + 10 L CO), ist ausschließlich der β_1 -Peak vorhanden, mit einer Desorptionstemperatur um 50 °C.

4.6.3 LEED-Untersuchungen

Bei Raumtemperatur durchgeführte LEED-Beobachtungen ergaben außer den durch CO verursachten Beugungsbildern keine weiteren Ergebnisse; dies war auch nicht zu erwarten, da Wasserstoff bei diesen Temperaturen allein auch keine Zusatzreflexe erzeugt. Bei tiefen Temperaturen konnte jedoch eine geordnete Adsorptionsphase nachgewiesen werden, die einen ausgezeichneten Punkt in dem sonst in Abhängigkeit von der Zusammensetzung kontinuierlichen Koadsorptions-

verhalten darstellt. Geht man von einer diffusen $\text{CO } (\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R } 30^\circ$ -Struktur aus und gibt Wasserstoff hinzu, erhält man eine scharfe (2×2) -Struktur, die sich auch durch weitere Zugabe von H_2 (bis 100 L) nicht mehr ändert. Daß es sich hierbei um keine reine Wasserstoffüberstruktur handelt, erkennt man nicht nur an diesem Verhalten - die $\text{H } (1 \times 2)$ -Struktur verschwindet bei 2,2 L - , sondern auch an dem Intensitätsverhalten der Zusatzreflexe. Die Helligkeit der Punkte beider Strukturen wird bei verschiedenen Primärenergien maximal, was allein durch Betrachten des Beugungsbildes auffällt; genauere Messungen wurden hierzu nicht durchgeführt.

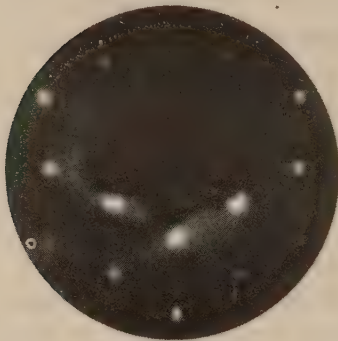
Die Koadsorptionsstruktur läßt sich aber auch nach Vorbelegung der Fläche mit 0,5 - 1 L Wasserstoff erzeugen, was einer Dosis entspricht, die im LEED-Bild noch keine Zusatzreflexe verursacht. Zugabe von 1 - 2 L CO auf die so vorbereitete Fläche erzeugt sofort eine (2×2) -Struktur, welche durch weitere CO-Adsorption in die $c(2 \times 4)$ -Struktur übergeht. Das $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R } 30^\circ$ -Bild ist offensichtlich bei Anwesenheit von Wasserstoff nicht stabil, denn es kann nicht beobachtet werden. Sogar eine H_2 -Dosis 0,5 L ist ausreichend, um diffuse (2×2) -Reflexe zu erzeugen.

Eine dritte Art die Struktur zu erzeugen geht von einer $\text{H } (1 \times 2)$ -Struktur aus und kann mit den Desorptionsspektren 99.1 verknüpft werden. Zunächst wird der β_2 -Zustand aufgefüllt ($\sim 1,8 \text{ L } \text{H}_2$) und somit die geordnete Wasserstoff-Phase hergestellt. Durch Zugabe von CO werden die Zusatzreflexe unscharf und schwächer, bis sie bei ca. 2,5 L verschwunden sind. Im Desorptionsspektrum bedeutet das die gleiche Größe für den β_1 - und den β_2 -Peak. Anschließendes kurzes Heizen des Kristalls auf ca. 25°C führt zur Desorption des β_1 -Zustandes, und nach erneutem Einkühlen ist die (2×2) -Struktur vorhanden. Ein H_2 -Desorptionsspektrum

dieses Koadsorptionszustandes weist nur Wasserstoff aus dem β_2 -Peak auf.

Wichtig erscheinen noch die beiden Grenzfälle, nach denen keine geordnete Koadsorption mehr stattfindet. Bei Wasserstoffvorbelegung ist es entsprechend der obigen Beschreibung die 1,8 L Dosis; für CO ergibt sich die obere Grenze der Vorbelegung als der Übergang von der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R 30^\circ$ - in die $c(2 \times 4)$ -Struktur. Diese Anordnung der CO-Moleküle kann durch zusätzliche Wasserstoffadsorption nicht mehr gestört werden.

Das unten abgebildete LEED-Bild zeigt die (2×2) -Koadsorptionsstruktur, welche durch CO-Vorbelegung (2 L) und anschließende H_2 -Exposition (2 L) hergestellt wurde.



CO/ H_2 (2×2) -Struktur

$E_p = 82 \text{ eV}$

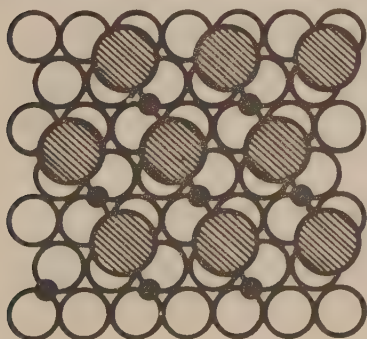
Abb. 102.1

4.6.4 Diskussion

Ein wichtiges Ergebnis folgt aus den zum Schluß beschriebenen LEED-Beobachtungen, wonach ein " $H (2 \times 2)$ "-Bild durch Adsorption von CO verschwindet, und nach teilweiser Desorption von Wasserstoff ein neues (2×2) -Bild erscheint. Wenn man davon ausgeht, daß bei letzterer Struktur zu jeder

streuenden Zelle ein Wasserstoffatom gehört, so ergibt sich der Bedeckungsgrad zu $\theta = 0,25$. Greift man jetzt auf die Desorptionsspektren 99.1 zurück, nach denen bei 2,5 L CO-Adsorption der β_1 - und der β_2 -Peak gleich groß sind, dann folgt für den Bedeckungsgrad der reinen Wasserstoffüberstruktur zwanglos $\theta = 0,5$.

Der Bedeckungsgrad $\theta = 0,25$ muß auch dem CO-Anteil zugeordnet werden, denn die diffuse $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R\ 30^\circ$ -Struktur hat sicher einen Bedeckungsgrad $\theta < 0,33$. Man kann also davon ausgehen, daß in jeder streuenden Zelle ein CO-Molekül und ein H-Atom zu finden sind. Die geometrische Anordnung innerhalb der Zelle kann auch festgelegt werden, weil sich die H-Atome nach Aussagen der Desorptionsspektren in der geordneten Adsorptionsphase auf ihren ursprünglichen Plätzen, nämlich den Brückenplätzen, befinden. Vermutlich nehmen auch die CO-Moleküle ihre normalen Adsorptionsplätze, ebenfalls in der Brückenstellung, ein, denn keine der Meßmethoden läßt auf eine stärkere H-CO-Wechselwirkung schließen. Durch Anwesenheit von Wasserstoff würde dann lediglich das CO-Oberflächengitter "aufgeweitet", d.h. die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Zelle geht über in die etwas größere (2×2) -Zelle, und zentriert darin befindet sich ein Wasserstoffatom, wie es in Abbildung 103.1 dargestellt ist.

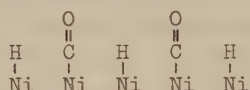


Strukturmodell für
CO/H - Koadsorption

Abb.103.1

Für das angegebene Strukturmodell gilt $\Theta_{CO} + \Theta_H = 0,5$, und außerdem besitzt es die gleiche Geometrie wie die H (1 × 2)-Struktur; es ist daher naheliegend, daß die Ko-adsorptionsstruktur durch ähnliche indirekte Wechselwirkungen stabilisiert wird.

Die auf Seite 93 abgebildeten UPS-Spektren treffen gerade auf die geordnete Adsorptionsphase zu, in der sich "Komplexe" der Form



befinden, die an Formaldehyd erinnert, wobei die Stöchiometrie dieser Verbindung jedoch nicht für die gesamte Adsorptionsphase gegeben ist. Das Gasphasen-UPS-Spektrum dieses Moleküls (Lit. 40) zeigt jedoch, daß die "CO-Niveaus" um 1 eV näher zusammenliegen müßten und das "H-Niveau" erheblich intensitätsstärker sein sollte. Solche Effekte müßten auch in der adsorbierten Phase sichtbar sein, sodaß Formaldehydkomplexe ausgeschlossen werden können. Das Gasphasenspektrum von Methan (Lit. 40) hat ein völlig anderes Aussehen und kann in diesem Zusammenhang nicht verwertet werden. Ein Zustandekommen von C-H Bindungen ist offensichtlich nicht möglich, was für das oben beschriebene Strukturmodell spricht: die C-H Bindungslänge beträgt ca. 1 Å, und der Abstand zwischen den adsorbierten Molekeln wird deshalb größer sein. Das Photoelektronen-Spektrum ist als einfache Überlagerung der von CO_{ad} und H_{ad} verursachten Effekte zu verstehen.

Die thermischen Desorptionsspektren bei Adsorption über 300 K lassen sich mithilfe der Desorptionen vom eingekühlten Kristall erklären. Bei Vorbelegung mit CO werden die β_2 -Adsorptionsplätze für Wasserstoff "blockiert",

und die H_2 -Belegung nimmt daher mit zunehmender CO-Dosis ab. Der abgebildeten "Titrationskurve" (Abb. 96.2) kann ein linearer Zusammenhang zwischen Wasserstoffbedeckung und CO-Dosis entnommen werden. Der extrapolierte Wert für die CO-Menge, bei welcher keine H_2 -Adsorption mehr möglich ist, ergibt sich zu $\sim 3,5$ L. Nach den Ergebnissen des Kapitels "CO-Adsorption" ist bei diesem Wert etwa die maximale Bedeckung erreicht; demnach ist die Koadsorption in jedem CO/ H_2 -Verhältnis möglich, wobei aber der maximale Wasserstoffbedeckungsgrad bei Raumtemperatur nur $\theta = 0,5$ beträgt. Die Desorptionen vom gekühlten Kristall beweisen außerdem, daß bei Wasserstoffvorbelegung und anschließender CO-Zugabe ausschließlich Wasserstoff desorbiert, aber keine Reaktionsprodukte gebildet werden. Durch CO-Adsorption wird der Wasserstoff aus dem β_2 -Zustand in den β_1 -Zustand "verdrängt", aus dem er bei Raumtemperatur desorbieren kann.

Die Ergebnisse der Koadsorption bei Raumtemperatur stimmen mit Messungen von Christmann et al. (Lit. 85) überein, welche besagen, daß sich die Austrittsarbeitsänderungen bei CO/ H_2 -Koadsorption ($T > 300$ K) in jedem Verhältnis additiv überlagern. Nach Siddiqui und Tomkins (Lit. 86) ist diese Additivität bei -183°C nicht mehr gegeben, sondern es tritt sogar ein Vorzeichenwechsel auf. Eine Inhibierung der H_2 -Adsorption durch CO-Belegung konnten die Autoren an ihren Ni-Filmen nicht erreichen. Im Gegensatz hierzu stehen die Ergebnisse der Arbeit von Horgan und King (Lit. 87), welche das gleiche Koadsorptionssystem bei 300 K und 77 K untersuchten. Hiernach war auf einem mit CO belegten Ni-Film Wasserstoffadsorption weder bei Raumtemperatur noch bei 77 K möglich, was sich in Übereinstimmung mit den hier vorliegenden Messungen befindet.

Als nächstes sollen die Desorptionskurven mit der 10 L-Wasserstoffvorbelegung (Abb. 98.1) diskutiert werden, welche in Übereinstimmung mit (Lit. 86, 87) zeigen, daß Wasserstoff die CO-Adsorption nicht vollständig unterbinden kann. Da der Wasserstoff von dem CO nicht verdrängt wird und trotzdem Adsorptionsplätze vorhanden sind, wird vermutlich der H-Bedeckungsgrad $\theta = 1$ nicht ganz erreicht. Die Verschiebung des β_1 -Peaks zur höheren Temperatur zeigt ein Ansteigen der Wasserstoff-Adsorptionsenergie an, was von Wedler und Bröcker (Lit. 88) ebenfalls gefunden wird.

Die kontinuierliche Verschiebung des β_1 -Peaks mit zunehmender CO-Bedeckung kann durch ein Modell mit festen Adsorptionsplätzen nur schlecht erklärt werden, denn hierbei sollten nur die H-Atome in unmittelbarer Umgebung des CO-Moleküls dessen Vorhandensein spüren. Beim Auftreten von H-CO-Wechselwirkungen wäre demnach im Desorptionsspektrum ein zusätzlicher Peak zu erwarten, welcher aber nicht gefunden wird. Die Tatsache, daß eine Gesamtheit von Teilchen die Wechselwirkung spürt, kann auch hier als Hinweis auf eine einheitliche bewegliche Adsorptionsphase aufgefaßt werden. Das CO ergänzt den Wasserstoffbedeckungsgrad zu $\theta = 1$ und erhöht gleichzeitig die H-Bindungsenergie.

Die Tendenz zur Vervollständigung des Bedeckungsgrades ist auch bei niedriger H-Bedeckung vorhanden, wo das CO eine dem β_2 -Zustand ähnliche Rolle übernimmt. Dieser Zustand wird energetisch nicht beeinflusst, spürt aber die Anwesenheit der CO-Moleküle dadurch, daß er nicht mehr vollständig mit Wasserstoff aufgefüllt werden kann. Die bei höherer Bedeckung ($0,5 < \theta_{\text{ges}} < 1$) auftretende Phase hat wieder eine höhere Bindungsenergie als die β_1 -Phase bei reiner Wasserstoffadsorption.

Ein Adsorptionsmodell müßte also die folgenden Bedingungen

fordern:

- 1) es existieren zwei einheitliche bewegliche Wasserstoff-Adsorptionsphasen
- 2) $E(\beta_2) = \text{const.}$
- 3) $E(\beta_1) = E(\theta_{\text{CO}})$
- 4) der β_2 -Zustand wird zuerst aufgefüllt
- 5) der β_2 -Zustand kann von CO "verdrängt" werden

Für kleine Bedeckungsgrade sind die Teilchen weit voneinander entfernt, und es existiert nur die "reine" β_2 -Phase; bei großen Bedeckungen ($\theta_{\text{CO}} + \theta_{\text{H}}$) ist nur die β_1 -Phase vorhanden, die aufgrund ihrer größeren Dichte CO-Wechselwirkungen spürt. Beim Erwärmen der Probe wird durch Desorption aus dem β_1 -Zustand der Bedeckungsgrad so weit erniedrigt, daß die β_2 -Phase wieder auftritt, falls der CO-Bedeckungsgrad gering genug ist. Als Grenzfall zwischen den beweglichen Phasen ist - ähnlich wie bei reiner Wasserstoffadsorption - die geordnete Koadsorptionsphase mit $(\theta_{\text{CO}} + \theta_{\text{H}}) = 0,5$ zu betrachten.

Die Art der Wechselwirkung, welche zwischen den H-Atomen und den CO-Molekülen vorhanden ist, kann noch nicht erklärt werden. Jedoch sprechen die durchgeführten Experimente gegen die Existenz eines Adsorptionskomplexes, wie er von Horgan und King (Lit. 87) und von Lapujoulade (Lit. 89) postuliert wird. In einer neueren Arbeit von Wedler et al. (Lit. 90) konnten mithilfe thermischer Desorptionen und Austrittsarbeitsmessungen ebenfalls keine Anhaltspunkte für das Vorhandensein eines solchen Oberflächenkomplexes oder für die Bildung von Reaktionsprodukten gefunden werden. Darüberhinaus ergeben diese an polykristallinen Nickelfilmen erhaltenen Daten auch in weiteren Punkten gute Übereinstimmung mit den vorliegenden Einkristall-

Messungen: es existieren ebenfalls die beiden Wasserstoff-Adsorptionszustände β_1 und β_2 , von denen der β_2 -Zustand durch zusätzliche CO-Adsorption in den verschobenen β_1 -Zustand "verdrängt" wird.

4.7 Weitere Koadsorptionssysteme

In Hinsicht auf katalytische Reaktionen wurden auch Versuche zur Koadsorption der anderen untersuchten Gase durchgeführt, jedoch sind die Ergebnisse nicht so umfangreich, daß sie weiterführende Interpretationen zulassen.

4.7.1 Koadsorption von Stickoxid und Kohlenmonoxid

Im Fall des CO/NO-Systems ergab sich nach CO-Vorbelegung und anschließender NO-Exposition eine vollständige Verdrängung der CO-Moleküle, wie anhand der UPS-Spektren in Abbildung 110.1 zu erkennen ist. Man entnimmt ihnen, daß nach einer NO-Exposition von 60 L auf eine mit 6 L CO vorbelegte Fläche eine Überlagerung der von NO und CO hervorgerufenen Niveaus auftritt. Im Rahmen der Meßgenauigkeit sind diese auf der Energieskala nicht verschoben, weshalb nur eine geringe Wechselwirkung zwischen beiden adsorbierten Komponenten vorliegen kann. Nach ungefähr 300 L NO-Zugabe ist der Austausch fast ganz abgeschlossen. Umgekehrt konnte in Übereinstimmung mit Messungen an der Ni(100)-Fläche (Lit. 91) keine NO-Verdrängung durch CO aus der Gasphase nachgewiesen werden. An der Pd(111)-Fläche sind NO und CO gleichberechtigt (Lit. 31): bei diesem System stellt sich eine Oberflächenbelegung ein, deren Zusammensetzung durch die jeweiligen Partialdrücke in der Gasphase gegeben ist. Ob es sich um eine einfache Verdrängungsreaktion handelt, oder ob echte Reaktionsprodukte entstehen, konnte in keinem der beiden Fälle entschieden werden. Der Grund für das trotz annähernd gleicher Adsorptionsenergien verschiedene Verhalten der Systeme CO/NO auf Pd und CO/NO auf Ni muß auf die Dissoziation des Stickoxids auf der Nickeloberfläche zurückgeführt werden. Wie in dem Kapitel über die NO-Adsorption gezeigt wurde, hemmt der adsorbierte Sauerstoff den

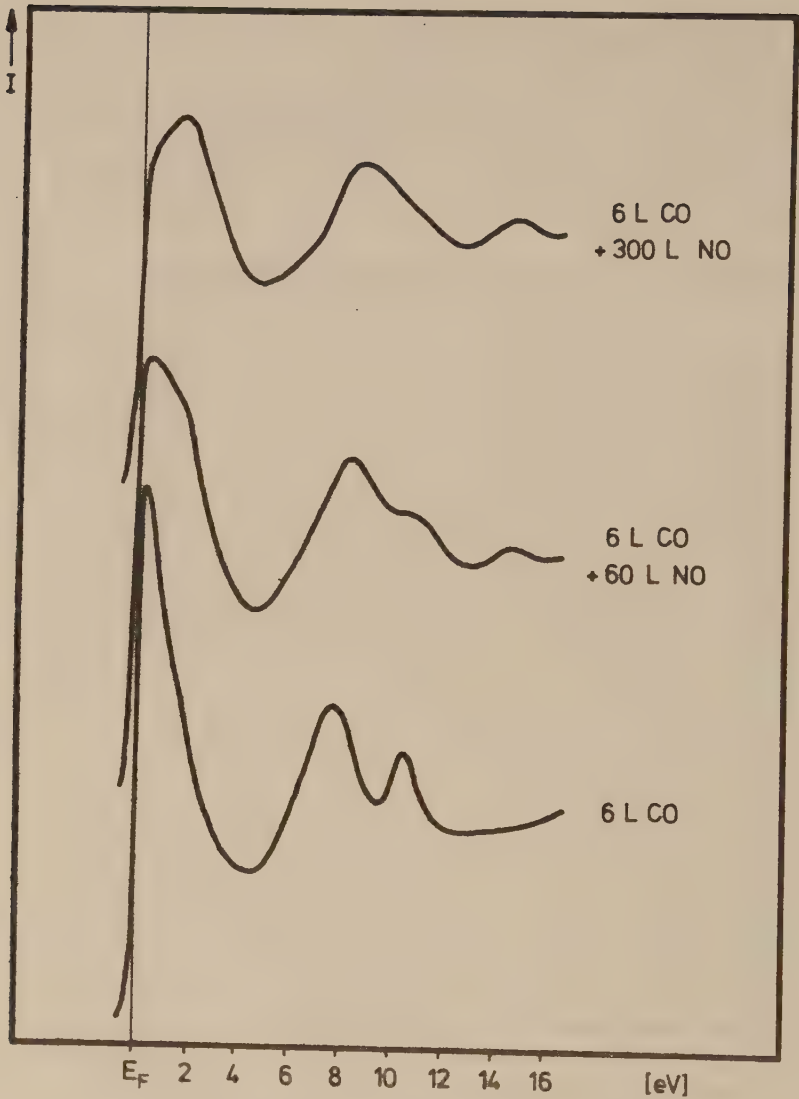


Abb. 110.1 Photoelektronen-Spektren bei CO-Vorbelegung und anschließender NO-Exposition

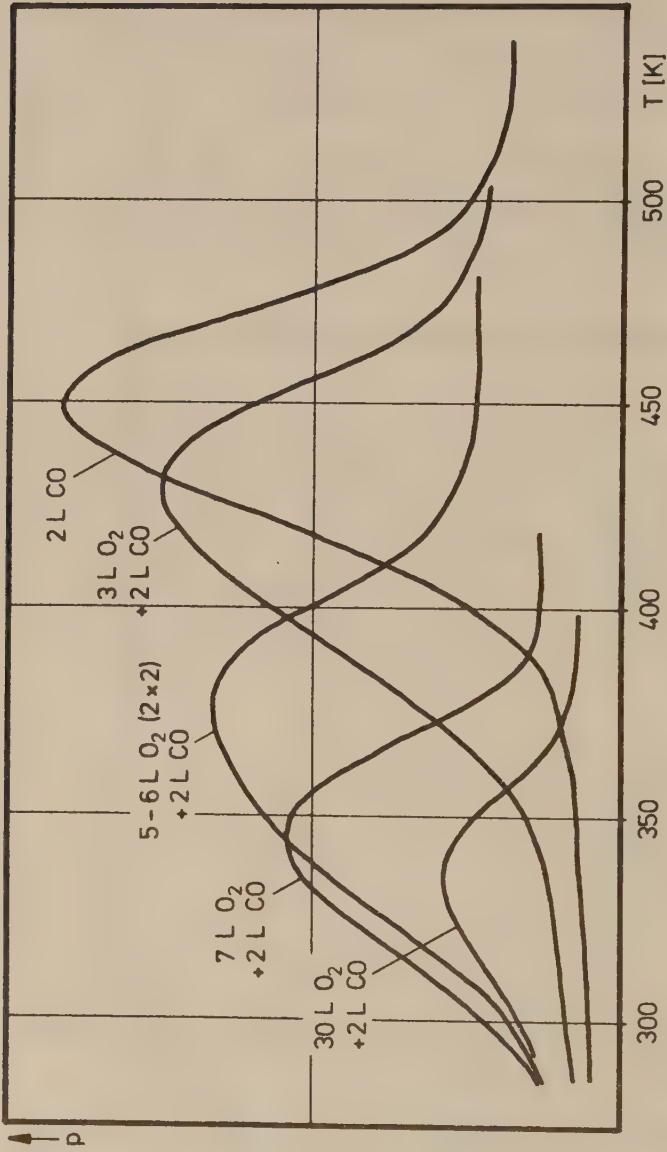
NO-Zerfall, d.h. die Reaktionsfähigkeit des Stickoxids. Es erscheint daher möglich, daß der Sauerstoff auch die Verdrängungsreaktion mit dem CO inhibiert.

Anhand der LEED-Bilder konnte der Übergang von der CO-Belegung zur NO-Belegung ebenfalls verfolgt werden; eine Koadsorptionsphase mit gemeinsamer periodischer Anordnung wurde nicht gefunden.

4.7.2 Koadsorption von Sauerstoff und Kohlenmonoxid

Von dem System CO/O_2 auf Nickel ist schon aus älteren Arbeiten (Lit.92) bekannt, daß nach CO-Vorbelegung und anschließender Sauerstoffzugabe bei Raumtemperatur ebenfalls eine CO-Verdrängung stattfindet. Aus energetischen Gründen erscheint dies auch plausibel, denn die Stärke der Ni-O-Chemisorptionsbindung beträgt 115 kcal/Mol, während das CO nur mit 26 kcal/Mol gebunden ist. Das Ablaufen dieser Verdrängungsreaktion kann sowohl in den LEED-Bildern als auch anhand der UPS-Messungen verfolgt werden.

Interessanter erscheint die andere Richtung - mit CO-Adsorption auf einer Sauerstoffvorbelegung -, welche zunächst mithilfe der in Abbildung 112.1 gezeigten thermischen Desorptionen beschrieben werden soll. Dargestellt sind die Desorptionskurven nach 2 L CO Zugabe bei verschiedenen Sauerstoffbedeckungsgraden. Die Maxima der Druckanstiege verschieben sich mit zunehmender Sauerstoffbedeckung zu niedrigerer Temperatur; bei Adsorption auf der $\text{O}(2 \times 2)$ -Struktur hat sich die Bindungsenergie um 4 kcal/Mol verringert, aber die desorbierende Teilchenzahl ist annähernd konstant geblieben. (Die Fläche unter der Desorptionskurve hat sich um ca. 10 % verkleinert.) Die kontinuierliche Abnahme der Bindungsenergie kann einer abstoßenden Wechselwirkung zwischen O_{ad} und CO_{ad}



CO-Desorptionsspektren bei verschiedenen Sauerstoffvorbelegungen
(CO-Belegung bei $T = 200$ K)

Abb. 112.1

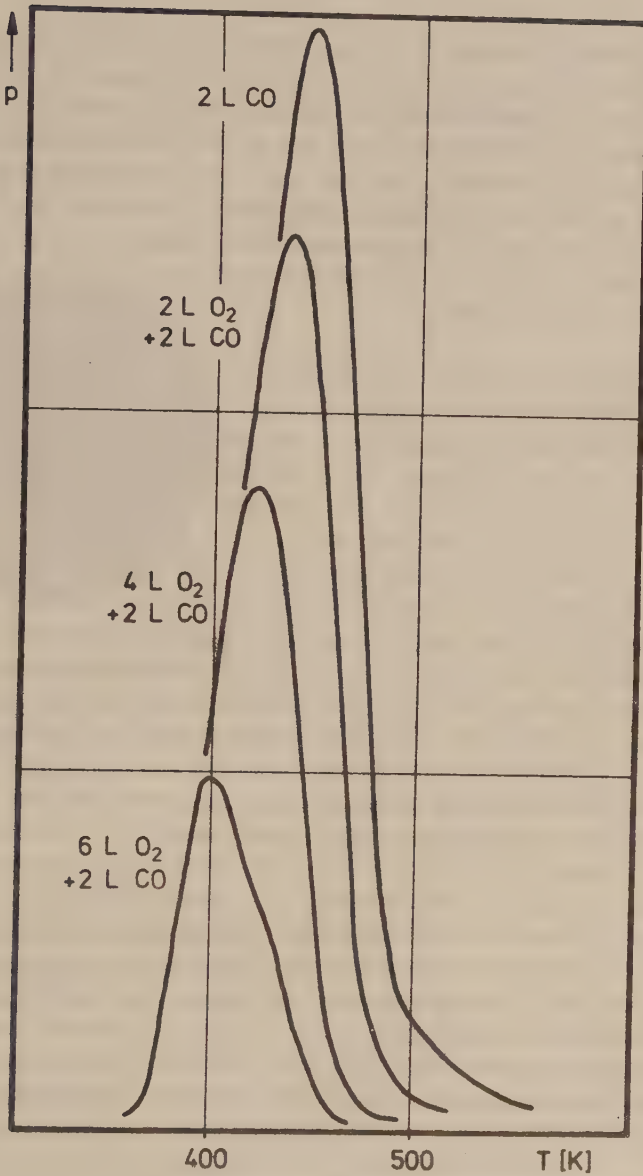


Abb.113.1

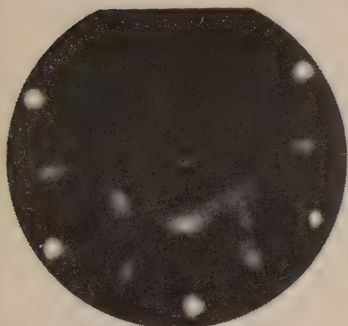
CO-Desorption nach Sauerstoffvorbelegung (Adsorption bei Raumtemperatur)

zugeschrieben werden.

Mit weiter zunehmender Sauerstoffexposition setzt die Oxidierung der Oberfläche ein, was eine Vergiftung bezüglich der CO-Adsorption zur Folge hat. Die Bindungsenergie nimmt bis zu 30 L O₂-Zugabe um weitere 2 kcal/Mol ab, und die desorbierende Teilchenzahl geht stark zurück; nach Ausbildung der Oxid-Überstruktur adsorbieren nur noch vernachlässigbare Mengen CO.

Bei den Desorptionen der Abbildung 112.1 wurde die Belegung jeweils bei 200 K durchgeführt. Wird die Adsorption bei Raumtemperatur vorgenommen, zeigen die Desorptionsspektren das in Abbildung 113.1 dargestellte Verhalten. (Wegen der Benutzung eines Pt/PtRh-Thermoelementes ist der Temperaturmaßstab etwas gestaucht.) Der wesentliche Unterschied zu den anderen Desorptionskurven besteht in der starken Abhängigkeit der desorbierenden Menge von der Sauerstoffvorbelegung. Von der mit 6 L Sauerstoff vorbelegten Fläche, was der O (2 × 2)-Struktur entspricht, desorbieren nur noch 25 % der ursprünglichen CO-Menge. Daß Sauerstoff und CO bei Raumtemperatur zu CO₂ reagieren, wie es an Pd(111) (Lit. 23) beobachtet wird, kann für Nickel ausgeschlossen werden. Messungen an der Ni(110)-Fläche (Lit. 93) haben in Übereinstimmung mit den später beschriebenen LEED-Beobachtungen in einer stationären CO-Atmosphäre kein Verschwinden des Sauerstoff-LEED-Bildes ergeben. Im Aufheizvorgang selbst kann eine Reaktion zu CO₂ ebenfalls nicht ablaufen, denn dann müßte sie in der Abbildung 112.1 auch nachgewiesen werden. Da das CO in den Koadsorptionsphasen mit 22 - 26 kcal/Mol gebunden ist, sollte eine vorzeitige Desorption nicht auftreten, weshalb geschlossen werden muß, daß der CO-Haftkoeffizient bei Raumtemperatur durch Sauerstoffchemisorption erniedrigt wird.

Wird an der Ni(110)-Fläche bis zu CO-Drücken $p = 10^{-5}$ Torr keine Veränderung des Sauerstoff-LEED-Bildes beobachtet, so kann an der (111)-Fläche mit dieser Meßmethode doch zusätzliche CO-Adsorption festgestellt werden. Dabei ergibt sich unabhängig davon, ob bei 200 K die (2×2) - oder die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R\text{-}30^\circ$ -Struktur vorhanden ist, oder ob bei Raumtemperatur gemessen wird, das Beugungsbild 115.1.



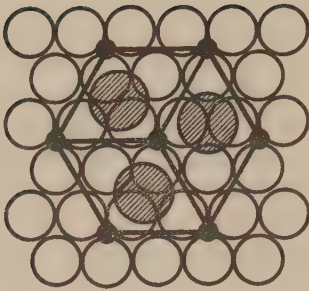
CO/O-Koadsorptions-
Struktur

$$E_p = 64 \text{ eV} \quad :$$

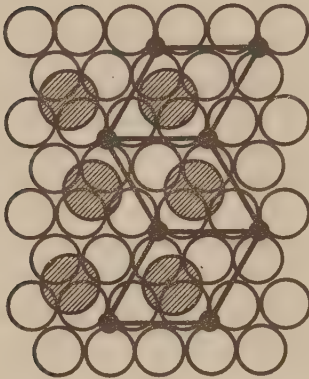
Abb. 115.1

Das Bild zeigt Streifenbildung in den drei äquivalenten Richtungen, aber mit doppelter Periodizität des Grundgitters. Nach diesem Beugungsbild liegen auf der Oberfläche (2×2) -Domänen vor, bei denen in einer Richtung strenge zweifache Periodizität vorliegt; in der anderen Richtung ist nur noch der Abstand zur nächsten adsorbierbaren Reihe, nicht aber deren Korrelation zu ersterer festgelegt.

Unter der Voraussetzung, daß sowohl die Sauerstoffatome als auch die CO-Moleküle an ihren ursprünglichen Adsorptionsplätzen gebunden sind, kann dieses Verhalten anhand des in Abbildung 116.1 dargestellten Strukturmodells verstanden werden. Wegen der mithilfe der Desorptionsspektren begründeten abstoßenden CO-O-Wechselwirkung werden die CO-Moleküle in einem möglichst großen Abstand von den Sauerstoffatomen adsorbieren. In jeder Elementarzelle der



a mögliche Elementarzellen
bei CO/O-Koadsorption



b Domänenbildung

Abb. 116.1

Abbildung 116.1 a existiert genau ein solcher Adsorptionsplatz. Wird weiter angenommen, daß die Wechselwirkung zwischen CO-Molekülen in benachbarten Elementarzellen zu vernachlässigen ist, müssen zwangsläufig Domänen der in Abbildung 116.1 b gezeigten Art entstehen. Die Reihenfolge der verschiedenen Domänen unterliegt der Statistik, sodaß im LEED-Bild die Streifenbildung zu beobachten ist.

Das Vorliegen des Bedeckungsgrades $\theta_{\text{CO}} = 0,25$ wird durch die Desorptionsspektren der Abbildung 112.1 unterstützt: nach der Dosis-Bedeckungsgrad-Eichung (Abb. 49.1) entspricht 2 L CO-Adsorption etwa $\theta = 0,25$.

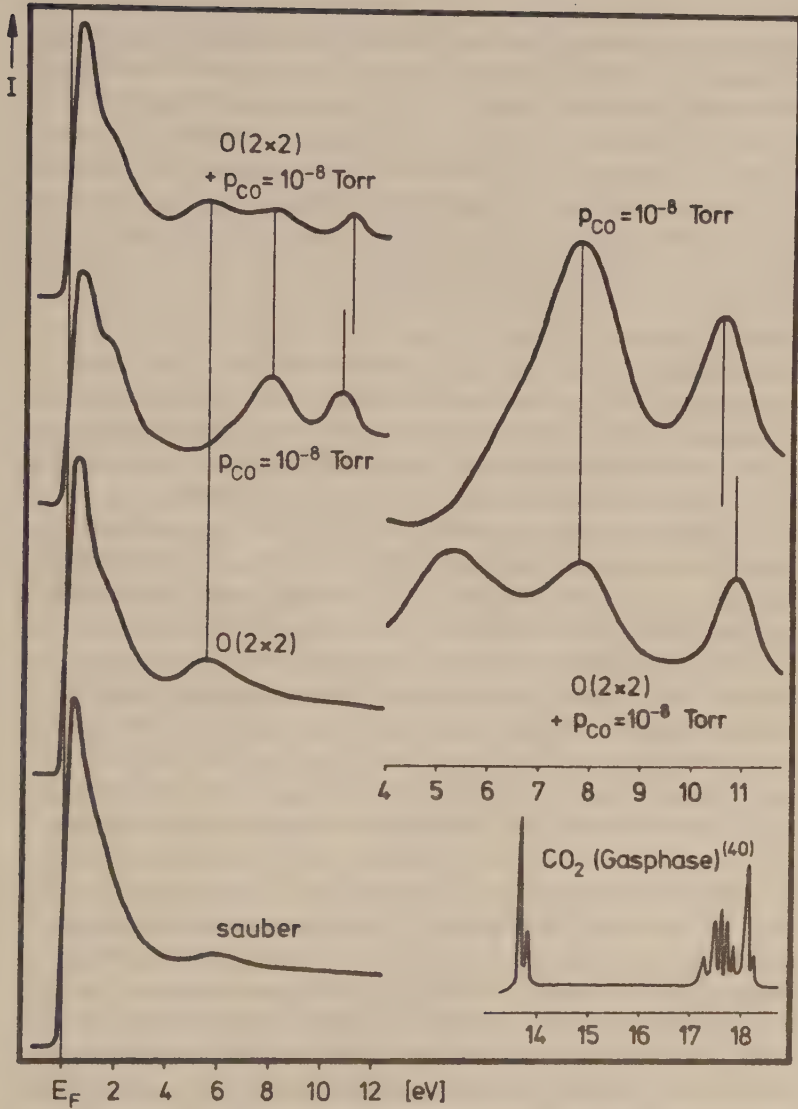


Abb.117.1

Photoelektronenspektren nach Sauerstoffvorbelegung und anschließender CO-Exposition

Die Stöchiometrie dieser Koadsorptionsphase entspricht der von CO_2 . Die Adsorption von Kohlendioxid oder das Entstehen des obigen LEED-Bildes durch Dissoziation konnte nach Zugabe von CO_2 auch bei 200 K nicht festgestellt werden.

In der Abbildung 117.1 sind die UPS-Ergebnisse für die dem LEED-Bild entsprechende Koadsorptionsphase im Vergleich zu den Spektren nach Adsorption der reinen Komponenten dargestellt. Die Lage des sauerstoffinduzierten Chemisorptionsniveaus sowie des $5\sigma/1\pi$ -CO-Niveaus bleiben unverändert, während das 4σ -Orbital des Kohlenmonoxids um ca. 300 meV zu stärkerer Bindungsenergie verschoben wird. Dies ist umso erstaunlicher, als dieses Orbital an der eigentlichen Chemisorptionsbindung unbeteiligt ist und auch rein geometrisch betrachtet von der Oberfläche am weitesten entfernt liegt. Das in der Abbildung 117.1 ebenfalls dargestellte Spektrum von gasförmigem CO_2 (Lit. 40) hat ein völlig anderes Aussehen und kann zur Deutung nicht herangezogen werden. Eine Möglichkeit der Erklärung wäre, daß das CO-Molekül in der Koadsorptionsphase nicht mehr allein mit dem C-Atom auf die Fläche ausgerichtet ist. Das 4σ -Orbital könnte bei einer anderen Geometrie auch zur Bindung beitragen und damit energetisch abgesenkt werden.

Zusätzlich entnimmt man den UPS-Messungen nach CO-Adsorption auf einer $\text{O}(2 \times 2)$ -Struktur eine Verkleinerung der von Sauerstoff verursachten Austrittsarbeitserhöhung um ca. 100 meV, wobei jedoch nicht sicher entschieden werden kann, ob der Sauerstoff oder das CO diesen Effekt verursacht. Da das Adsorptionsverhalten des Kohlenmonoxids im wesentlichen erhalten bleibt, ist auch anzunehmen, daß sich das Dipolmoment nicht umkehrt. Deshalb scheint der Sauerstoff - ähnlich wie bei der Koadsorption mit Stickstoff - auch in diesem Fall seine Eigenschaften auf der Oberfläche zu ändern.

5. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das Adsorptionsverhalten von einfachen Molekülen (CO , O_2 , NO , H_2) auf einer $\text{Ni}(111)$ -Fläche im Temperaturbereich von 200 K bis 900 K untersucht. Dabei wurden folgende Meßmethoden benutzt:

- 1) Beugung niederenergetischer Elektronen
- 2) Auger-Elektronen-Spektroskopie
- 3) Photoelektronen-Spektroskopie
- 4) Thermische Desorptionsspektroskopie

Die Untersuchung der CO -Adsorption mit Elektronenbeugung ergibt bei niedriger Bedeckung eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R } 30^\circ$ -Anordnung, die mit zunehmendem Bedeckungsgrad durch Kompression in eine " $c(2 \times 4)$ "-Struktur mit dem Bedeckungsgrad $\theta = 0,5$ überführt wird. Für die maximale Bedeckung von $\theta = 0,57$ ordnen sich die CO -Moleküle nach Art der dichtesten Kugelpackung mit $3,3 \text{ \AA}$ Abstand zwischen nächsten Nachbarn in einer $(\sqrt{7}/2 \times \sqrt{7}/2)\text{R } 19,1^\circ$ -Struktur an. In den Photoelektronen-Spektren verursacht CO -Adsorption zwei Chemisorptionsniveaus bei 7,8 eV und 10,6 eV unter der Fermienergie, die dem $(5\sigma + 1\pi)$ - und dem 4σ -Orbital des CO -Moleküls zugeordnet werden können. Anhand der thermischen Desorptionskurven läßt sich die Aktivierungsenergie für die Desorption zu $\sim 26 \text{ kcal/Mol}$ berechnen und der Anfangshafteffizient zu $s_0 \approx 0,8$ abschätzen.

Nach Sauerstoffadsorption konnten zwei geordnete Überstrukturen von chemisorbiertem Sauerstoff nachgewiesen werden: eine der Bedeckung $\theta = 0,25$ entsprechende (2×2) -Anordnung und eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R } 30^\circ$ -Struktur, welche nur für $T \approx 200 \text{ K}$ stabil war. Für große O_2 -Exposition zeigt das Beugungsbild die Reflexe einer epitaktisch aufgewachsenen Nickeloxidschicht in (111) -Orientierung; die Einheitsvektoren der Elementarzelle sind nicht gegen

die des Ni-Grundgitters gedreht. In Verbindung mit der Chemisorption erscheint im Photoelektronen-Spektrum ein Niveau bei $-5,5$ eV, das den 2p-Elektronen des Sauerstoffs zugeordnet wird. Im Falle des Oxids läßt sich das gemessene Spektrum durch die NiO-Bandstruktur erklären.

Für NO ergab sich eine Dissoziation, wenn es in geringen Mengen auf der Ni(111)-Fläche adsorbierte. Nach Vorhandensein einer hinreichenden Sauerstoffkonzentration bildet sich eine geordnete $c(2 \times 4)$ -Struktur aus molekularem NO. Durch Anwendung stationärer Drücke läßt sich der Bedeckungsgrad weiter erhöhen, und ähnlich wie beim CO entsteht eine hexagonale Anordnung, welche allerdings durch elektronenstoßstimulierte Desorption zerstört wird. Mithilfe thermischer Dissoziation kann eine Belegung aus $N_{ad} + O_{ad}$ hergestellt werden, aus welcher der Sauerstoff durch Reduktion mit Wasserstoff entfernt werden kann. Der zurückbleibende Stickstoff erzeugt auf der Oberfläche eine (2×6) -Struktur. Die von NO verursachten Chemisorptionsniveaus bei $8,8$ eV und $14,6$ eV werden analog zum CO interpretiert und beinhalten deshalb die gleichen Niveaus. Da aber beim NO das $2\pi^*$ -Niveau einfach besetzt ist, taucht im Spektrum auch Emission aus diesem Niveau, $2,5$ eV unter der Fermikante, auf. Die Zusatzemission von der Stickstoffadsorptionsschicht fällt in den gleichen Bereich, in dem auch Sauerstoffchemisorption Zusatzemission verursacht; daher haben die Spektren der Belegungen O_{ad} , $O_{ad} + N_{ad}$ und N_{ad} fast das gleiche Aussehen. Die Bindungsenergien von molekular gebundenem NO und atomar gebundenem Stickstoff betragen 25 kcal/Mol bzw. 139 kcal/Mol.

Die Wasserstoffadsorption ist durch Ausbildung einer (2×1) -Struktur gekennzeichnet, die zwar sehr scharfe Reflexe verursacht, aber nur bei Temperaturen $T < 250$ K

stabil ist. Ihr Auftreten ist in den thermischen Desorptionsspektren von dem Entstehen des β_2 -Peaks begleitet, dem eine Bindungsenergie $E_B \approx 24$ kcal/Mol entspricht. Bei Belegungen $\Theta > 0,5$ entsteht die β_1 -Phase, welche um 3 - 4 kcal/Mol schwächer gebunden ist. Anhand der Photoelektronen-Spektren lassen sich zwei durch Wasserstoffadsorption hervorgerufene Chemisorptionsniveaus bei -2 eV und -5,5 eV nachweisen; während der -5,5 eV Peak vorwiegend durch Elektronenemission aus dem energetisch verschobenen 1s-Orbital des Wasserstoffs erzeugt wird, kann die andere Zusatzemission nicht eindeutig zugeordnet werden.

Bei Koadsorption von Kohlenmonoxid und Wasserstoff zeigt die Photoelektronen-Spektroskopie ausschließlich die Überlagerung der Effekte der reinen Komponenten und gibt daher keinen Hinweis auf die Bildung von Koadsorptionskomplexen, welche aufgrund der Elektronenbeugungsuntersuchungen zu vermuten sind. Für $\Theta_{CO} = \Theta_H = 0,25$ existiert bei gekühlter Probe eine (2×2) -Überstruktur, deren Einheitszelle ein CO-Molekül und ein H-Atom enthält. Das Desorptionsspektrum einer solchen Belegung zeigt nur H_2 und CO mit Bindungsenergien, die den reinen Komponenten entsprechen. Obwohl der β_2 -Peak seine energetische Lage nicht ändert, kann sein Auftauchen durch eine hinreichende CO-Vorbelegung verhindert werden. Der β_1 -Peak verschiebt sich mit zunehmender CO-Belegung zu stärkerer Bindungsenergie. Wasserstoffadsorption auf einer Monoschicht CO wurde nicht beobachtet; umgekehrt konnte die Fläche bezüglich der CO-Adsorption nicht vollständig durch Wasserstoff "vergiftet" werden.

Für das System CO/NO auf Ni(111) wurde anhand der Photoelektronen-Spektren ebenfalls nur eine Überlagerung der jeweiligen Meßergebnisse der reinen Komponenten festgestellt. CO kann von NO verdrängt werden, umgekehrt ist

aber keine NO-Verdrängung durch CO möglich.

Im Fall des Koadsorptionssystems CO/O kann das Kohlenmonoxid ebenfalls von der Fläche verdrängt werden, wie alle Meßmethoden zeigen. Auf einer $O(2 \times 2)$ -Struktur ist CO-Adsorption möglich, sodaß eine geordnete Koadsorptionsphase mit einem O-Atom und einem CO-Molekül pro Elementarzelle entsteht. Die Photoelektronen-Spektren zeigen eine Verschiebung des 4σ CO-Niveaus um 300 meV zu stärkerer Bindungsenergie, während die Energien der anderen Niveaus erhalten bleiben.

6. Literaturverzeichnis

- 1) G. Ertl, J. Küppers
Low Energy Electrons and Surface Chemistry
Verlag Chemie, (1973)
- 2) C.B. Duke
Electron Scattering by Solids
in: Electron Emission Spectroscopy
D. Reidel Publishing Company, Dordrecht-Holland, (1973)
- 3) C. Kittel
Einführung in die Festkörperphysik
R. Oldenbourg Verlag, München, (1973)
- 4) J.J. Lander, F. Unterwald, J. Morrison
Rev. Sci. Instr. 33, (1962), 782
- 5) J.J. Lander
Phys. Rev. 91, (1953), 1382
- 6) J.C. Tracy
Auger Electron Spectroscopy for Surface Analysis
in: (Lit. 2)
- 7) E.N. Sickafus, H.P. Bonzel
Surface Analysis by Low Energy Electron Diffraction
and Auger Electron Spectroscopy
Academic Press, New York, (1970)
- 8) D.W. Turner, M.J. Al Jabory
J. Chem. Phys. 37, (1962), 3007
- 9) D.E. Eastman, J.K. Cashion
Phys. Rev. Lett. 27, (1971), 1520
- 10) C.N. Berglund, W.E. Spicer
Phys. Rev. 136, (1964), 1030
- 11) N.V. Smith
CRC Critical Rev. Sol. St. Sci., (1971), 45
- 12) G.D. Mahan
Phys. Rev. B2, (1970), 4334
- 13) W.L. Schaich, N.W. Ashcroft
Phys. Rev. B3, (1971), 2452

- 14) D.R. Penn
Phys. Rev. Lett. 28, (1972), 1041
- 15) G. Ehrlich
Adv. Catal. 14, (1963), 255
P.A. Redhead
Trans. Faraday Soc. 57, (1961), 641
- 16) D. Küppers, H. Herz, G. Ertl
Meßtechnik 78, (1970), 120
- 17) J. Callaway, H.M. Zhang
Phys. Rev. B1, (1969), 305
- 18) S. Hufner, G.K. Wertheim, J.H. Wernick
Phys. Rev. B8, (1973), 4511
- 19) D.T. Pierce, W.E. Spicer
Phys. Rev. Lett. 25, (1970), 581
- 20) K. Christmann, O. Schober, G. Ertl
J. Chem. Phys. 60, (1974), 4719
- 21) A.E. Morgan, G.A. Somorjai
J. Chem. Phys. 51, (1969), 3309
- 22) T. Edmonds, R.C. Pitkethly
Surf. Sci. 15, (1969), 137
- 23) G. Ertl, J. Koch
in: Adsorption-Desorption Phenomena
F. Ricca, Academic Press, New York, (1972)
- 24) E. Wood
J. Appl. Phys. 35, (1964), 1306
- 25) G. Doyen
Dissertation, LMU München, (1975)
- 26) G. Ertl, J. Küppers, A. Plagge
J. Vac. Sci. Techn. (1976), im Druck
- 27) G. Ertl, M. Neumann, K.M. Streit
in Vorbereitung
- 28) R.P. Eischens, W.A. Pliskin, S.A. Francis
J. Chem. Phys. 22, (1954), 1786
- 29) E.F. McCoy, R.S.C. Smart
Surf. Sci. 39, (1973), 109

- 30) P.J. Page, D.L. Trimm, P.M. Williams
J.C.S. Faraday I 70, (1974), 1769
- 31) H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, E.-E. Latta
Faraday Disc. Chem. Soc. 58, (1974), 116
- 32) H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, E.-E. Latta
Sol. State Comm. 17, (1975), 613
- 33) A. Schweig, W. Thiel
J. Electr. Spectr. & Rel. Phenom. 3, (1974), 27
- 34) G. Blyholder
J. Chem. Phys. 68, (1964), 2772
- 35) I.H. Hillier, V.R. Saunders
Molec. Phys. 22, (1971), 1025
- 36) I.H. Hillier, M.F. Guest, B.R. Higginson, D.R. Lloyd
Molec. Phys. 27, (1974), 215
- 37) J.C. Fuggle, T.E. Madey, M. Steinkilberg, D. Menzel
Phys. Lett. 51A, (1975), 163
- 38) G. Blyholder
J. Vac. Sci. Techn. 11, (1974), 865
- 39) I.P. Batra, O. Robaux
J. Vac. Sci. Techn. 12, (1975), 242
- 40) D.W. Turner, C. Baker, A.D. Baker, C.R. Brundle
Molecular Photoelectron Spectroscopy
Wiley, New York, (1970)
- 41) I.P. Batra, P.S. Bagus
Sol. State Comm. 16, (1975), 1097
- 42) T. Gustafsson, E.W. Plummer, D.E. Eastman, J.L. Freeouf
Sol. State. Comm. 17, (1975), 391
- 43) P.H. Holloway, J.B. Hudson
Surf. Sci. 43, (1974), 141 (mit weiteren Literaturangaben)
- 44) G.E. Becker, H.D. Hagstrum
Surf. Sci. 30, (1972), 505
- 45) M.A. van Hove, S.Y. Tong
Phys. Rev. Lett. 35, (1975), 1092
- 46) H. Conrad
Dissertation, LMU München, (1976)

- 47) I.P. Batra, O. Robaux
Surf. Sci. 49, (1975), 653
- 48) R.V. Kasowski
Phys. Rev. Lett. 33, (1974), 1147
- 49) D. Adler, J. Feinleib
Phys. Rev. B2, (1970), 3112
- 50) R.P. Messmer, C.W. Tucker, K.H. Johnson
Surf. Sci. 42, (1974), 341
- 51) S. Hufner, G.K. Wertheim
Phys. Rev. B8, (1973), 4857
- 52) K. Wandelt
Dissertation, LMU München, (1975)
- 53) K.S. Kim, N. Winograd
Surf. Sci. 43, (1974), 625
- 54) D'Ans, Lax
Taschenbuch für Chemiker und Physiker I
Springer-Verlag, (1967)
- 55) Siegbahn et al.
ESCA applied to free Molecules
North-Holland Publishing Company, (1971)
- 56) I.P. Batra
zur Veröffentlichung vorgesehen
- 57) H.P. Bonzel, T.E. Fischer
Surf. Sci. 51, (1975), 216
- 58) P. Sabatier, J.B. Senderens
Compt. Rend. (Paris) 114, (1892), 1429
- 59) D. Brennan, D.O. Hayward, B.M.W. Trapnell
Proc. Roy. Soc. (London) A265, (1960), 81
- 60) D.E. Eastman, J.E. Demuth
Japan. J. Appl. Phys., Suppl. 2, Pt. 2, (1974), 827
- 61) C.N. Berglund, W.E. Spicer
Phys. Rev. 136, (1964), 1044
- 62) F. Forstmann
in: Festkörperprobleme XIII, Ed. H.J. Queisser, Stuttgart
Pergamon, Vieweg, (1973)

- 63) B. Feuerbacher, B. Fitton
Phys. Rev. Lett. 30, (1973), 923
- 64) P.H. Holloway, J.B. Hudson
J. Vac. Sci. Techn. 12, (1975), 647
- 65) K. Christmann, O. Schober, G. Ertl, M. Neumann
J. Chem. Phys. 60, (1974), 4528
- 66) J.C. Bertolini, G. Dalmai-Imelik
Coll. Intern. CNRS, Paris, 7 - 11 Juli 1969
- 67) G. Wedler, G. Fisch, H. Papp
Ber. Bunsenges. 75, (1970), 186
- 68) J. Völter, M. Procop
Z. Phys. Chem. (Leipzig) 249, (1972), 344
- 69) C. Benndorf, F. Thieme
Z. Phys. Chem. N.F. 87, (1973), 40
- 70) H. Rinne
Dissertation, TU Hannover, (1974)
- 71) Handbook of Chemistry and Physics
52. Ed., The Chemical Rubber Co.
- 72) D.J.M. Fassaert, H. Verbeek, A.v.d. Avoird
Surf. Sci. 29, (1972), 501
- 73) H. Deuss, A.v.d. Avoird
Phys. Rev. B8, (1973), 2441
- 74) G. Blyholder
J. Chem. Phys. 62, (1975), 3193
- 75) B. Feuerbacher, B. Fitton
Phys. Rev. B8, (1973), 4890
- 76) D.E. Eastman, J.K. Cashion, A.C. Switendick
Phys. Rev. Lett. 27, (1971), 35
- 77) D.M. Newns
Phys. Rev. 178, (1969), 1123
- 78) S.K. Lyo, R. Gomer
Phys. Rev. B10, (1974), 4161
- 79) J.W. Gadzuck
Surf. Sci. 43, (1974), 44

- 80) T.B. Grimley
in:(Lit. 23)
- 81) J.R. Schrieffer, R. Gomer
Surf. Sci. 25, (1971), 315
- 82) K. Christmann, G. Ertl, O. Schober
Surf. Sci. 40, (1973), 6†
- 83) K. Christmann, G. Ertl, T. Pignet
Surf. Sci., im Druck
- 84) W.H. Weinberg, R.P. Merrill
Surf. Sci. 33, (1972), 493
- 85) K. Christmann
private Mitteilung
- 86) M.M. Siddiqui, F.C. Tompkins
Proc. Roy. Soc. (London) A268, (1962), 452
- 87) A.M. Horgan, D.A. King
in:(Lit. 23)
- 88) G. Wedler, F.J. Bröcker
Z. Phys. Chem. NF 75, (1971), 299
- 89) J. Lapujoulade
J. Chim. Phys. 68, (1971), 73
- 90) G. Wedler, H. Papp, G. Schroll
J. Cat. 38, (1975), 153
- 91) H.E. Farnsworth, M. Onchi
in: Molecular Processes on Solid Surfaces
Ed: E. Dranglis, R.D. Gretz, R.J. Jaffee
McGraw Hill, (1969)
- 92) R.L. Park, H.E. Farnsworth
J. Chem. Phys. 40, (1964), 2354
- 93) H.H. Madden, J. Küppers, G. Ertl
J. Chem. Phys. 58, (1973), 3401

Lebenslauf

24. Januar 1947	geboren in Hannover als Sohn des Blindenoberlehrers Ernst Latta und seiner Ehefrau Lieselotte, geb. Paßiep
1953 - 1957	Grundschule in Hannover
1957 - 1966	Schillerschule Hannover
März 1966	Reifeprüfung an der Schillerschule Hannover
April 1966 - September 1966	Praktikantentätigkeit bei den Stadt- werken Hannover und bei der Telefun- ken AG, Hannover
Oktober 1966 - März 1968	Wehrdienst beim Panzergrenadier- bataillon 332, Fürstenau
April 1968	Immatrikulation an der Technischen Universität Hannover, Fachrichtung Physik
März 1970	Diplomvorprüfung an der TU-Hannover
März 1973	Diplomhauptprüfung an der TU-Hannover
April 1973	Beginn der Arbeit zu einer Disser- tation am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der TU- Hannover
Oktober 1973	Immatrikulation an der Ludwig- Maximilians-Universität München und Fortsetzung der Arbeit am Physikalisch-Chemischen Institut

difo-druck · 8600 bamberg
untere königstraße 30